

Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr E Abel, Privatdozent an der Technischen Hochschule, Wien — Dr H Alexander, Chemiker, Berlin — H Becker, Elektrochemiker, Paris — Anson G Betts, Elektrometallurg, Troy, N Y — Gehemmer Regierungsrat Dr W Borchers, M d H, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen — J Bronn, Chemiker, Rombach — Gehemmer Regierungsrat Dr A Classen, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen — Sh Cowper-Coles, Elektrochemiker, London — Dr H Danneel, Elektrochemiker, Genf — W Ebert, Ingenieur der Siemens & Halske-A.-G., Berlin — Dr J Ephraïm, Chemiker und Patentanwalt, Berlin — Dr G Erlwein, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin — Dr P Ferchland, Chemiker und Patentanwalt, Berlin — A J Fitz-Gerald, Niagara-Falls, New York — Dr.-Ing F E Gunther, Hütten-Ingenieur, Aachen — Dr F Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe — Dr O Hoeningsschmid, Prag — Dr M Huth, Chemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin — J B C Kershaw, F I C Elektrochemiker, London — Dr M Le Blanc, Professor an der Universität Leipzig — Dr R Lorenz, Professor am eidgen. Polytechnikum, Zürich — Dr R Lucion, Direktor von Solvay & Co, Brüssel — Dr H Mennicke, Elektrochemiker, Schmiedeberg — Dr.-Ing O v Miller, Kgl Bauamt, München — A Minet, Paris — Dr A Miolati, Professor am Kgl italienischen Gewerbemuseum, Turin — A Moser, Dozent an der technischen Hochschule, Moskau — Dr B Neumann, Professor an der Techn. Hochschule, Darmstadt — Dr K Norden, Ingenieur, Berlin — H Nissensohn, Direktor bei der Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg — J Nußbaum, Chemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin — Dr W Palmaer, Professor an der Technischen Hochschule, Stockholm — Dr F Peters, Professor an der Königl. Bergakademie, Berlin — Dr W Pfanhauser, Fabrikant, Leipzig — Dr P Rehlander, Elektrochemiker, Charlottenburg — Dr J W Richards, Professor an der Lehigh-University, Bethlehem, Pa — Dr Roloff, Elektrochemiker, Hagen — Dr.-Ing M Schlotter, Chemiker, Leipzig — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, New York — M v Usler, Dipl.-Hütteningenieur der Siemens & Halske-A.-G., Berlin,

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin,
Direktor der Gesellschaft für Elektrostahlanlagen m. b. H., Berlin-Nonnendamm

XXXVII. Band.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp

1910

Galvanostegie

I. Teil.

Über elektrolytische Metallniederschläge.

Von

Dr.-Ing. M. Schlötter,

Chemiker in Leipzig

Mit 22 Figuren im Text.



Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp

1910

Vorrede.

Als ich an die vorliegende Arbeit herantrat, war mir sehr wohl bewußt, daß über Galvanostegie bereits gute Bücher vorhanden sind. Aber diese Werke, wie das von Langbein, Pfanhauser u. a. sind mehr für den Laien geschrieben, der ohne Vorkenntnisse sich mit Elektroplattierung befassen will. Er fragt nicht, warum diese oder jene Badzusammensetzung gewählt werden muß, nicht darnach, warum diese oder jene Bedingungen innezuhalten sind, für ihn ist die Hauptsache, von Anfang an sicher mit galvanischen Bädern arbeiten zu können. Dazu geben ihm die genannten Handbücher gute Fingerzeige.

Dem Fachmann ist aber mit solchen feststehenden Regeln nicht gedient. Er will wissen, warum so wie vorgeschrieben, und nicht anders verfahren ist, denn erst durch die Erkenntnis der Ursachen ist dann ein Fortarbeiten und ein weiterer Ausbau des Gebietes möglich, dem er sich gewidmet hat.

Von diesem Gesichtspunkte aus bin ich bei Bearbeitung des ersten Bandes der vorliegenden Monographie verfahren. Ich setzte voraus, daß dem Leser die nötigen elektrotechnischen und elektrochemischen Grundbegriffe geläufig sind, oder daß er sich wenigstens dieselben an Hand passender Literatur aneignen kann.

Bei den Kapiteln über die Abscheidung der einzelnen Metalle habe ich einleitend stets die wissenschaftlichen Untersuchungen vorangestellt, um hierauf die gebräuchlichen Badzusammensetzungen zu bringen. Dadurch wird es ermöglicht, eine Kritik dieser an Hand der wissenschaftlichen Ergebnisse zu üben. Bei der Besprechung praktischer Verhältnisse konnte ich natürlich nicht all die Erfahrungen preisgeben, welche ich während meiner Tätigkeit bei den Langbein-Pfanhauser-Werken gesammelt habe, sondern ich beschränkte mich auf diejenigen Mitteilungen, welche ich ohne Verletzung der Interessen der genannten Firma machen konnte. Nichtsdestoweniger wird es jedem Fachmann möglich sein, auf Grund der angegebenen Verhältnisse alle Metallplattierungen aus-

zuführen, und er wird leicht ersehen, wo eine Vervollkommnung der Verfahren wünschenswert ist

Man kann nicht sagen, daß das Gebiet der Galvanostegie vollständig erschlossen ist, sondern es harren hier noch viele Aufgaben ihrer Erledigung. Ich mochte nur darauf hinweisen, daß bei den Plattierungen bisher meist darauf geachtet wurde, ob das abgeschiedene Metall eine glatte Oberfläche besitzt, die sich genau der Grundfläche anpaßt. Aber damit sollte man sich meines Erachtens nicht zufrieden geben, die Ziele sind höher zu stecken. Die Frage nach dem Einfluß der Zusammensetzung des Elektrolyten auf die Dichtigkeit, die Elastizität, den Glanz, die Weichheit oder Härte, unter Umständen auch auf die Korngröße eines Metallniederschlags, sollte mehr wie bisher in den Kreis der Untersuchungen gezogen werden. Kurz gesagt, der physikalische Charakter der Metallniederschläge hat bisher zu wenig Beachtung gefunden, und doch ist dies nicht gleichgültig. Ich mochte hier, um die Wichtigkeit dieser Frage für die Praxis zu beleuchten, den Fall mitteilen, wonach in einem großen Betrieb die Verwendung eines Nickelsalzes unterbleiben mußte, weil die damit erzeugten Nickelniederschläge, obwohl sonst tadellos, so hart waren, daß die Polierlöhne für die fertigen Waren um ein Drittel sich höher stellten, wie bei Verwendung eines anderen Nickelsalzes.

Ferner fehlt uns noch ein tieferer Einblick in die Verhältnisse bei der Abscheidung von Legierungen, und es sind aufklärende Arbeiten nach dieser Richtung hin sehr erwünscht.

Ich hoffe, daß die vorliegende Arbeit als Zusammenstellung der Veröffentlichungen über Metallabscheidung in der Literatur und in deutschen, französischen, englischen und amerikanischen Patentschriften dem Fachmann willkommen ist. Dankbar wurde ich es begrüßen, wenn die Kollegen mich auf Fehler und wichtige Auslassungen aufmerksam machen würden.

Schließlich sage ich allen, die mich durch Überlassung von Material unterstützt haben, meinen warmsten Dank, insbesondere den Herren Professoren Geheimrat Dr. Classen, Geheimrat Dr. Forster, Dr. Coehn, sowie der Direktion der Langbein-Pfhanhauser-Werke A.-G.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1—2
Einrichtung von galvanischen Anstalten	3—7
Stromdichten bei verschiedenen Plattierungen	3
Elektrochemisches Äquivalent der Metalle	4
Niederschlag in 1 Ampere-Stunde	4
Badwiderstand und Polarisation	4
Beeinflussung der Größe des Badwiderstandes durch Stromlinien- streuung	5
Badspannungen	6
Stromquellen	7
Wannen für galvanische Bäder	8—9
Leitungen und Schaltungen	9—12
Spannungsverlust in der Leitung	9
Querschnitt der Leitung	9
Serienschaltung	10
Parallelschaltung	10
Schaltung mehrer Bäder	11
Kostenberechnung der Plattierung	12—13
Vorbereitung der Metallwaren	13—15
Polieren	13
Schleifen	14
Feuern	14
Polieren mit Blutstein oder Polierstahl	15
Reinigung der Metalle vor dem Galvanisieren	15
Beizen	15
Elektrolytisches Beizen nach Schiele	15
Elektrolytisches Beizen der Vereinigten Elektrizitäts-Gesellschaft	17
Beeinflussung der Eigenschaften des Eisens durch Beizen	17
Kratzen	18
Entfetten	18—24
Gewöhnliche Entfettung mit Ätzalkalien	19
Verfahren von Dellmann	19
Elektrolytische Entfettung nach Burgeß	20
" " " Patacky	21
" " " Levy	22
Vergleich der Kosten für gewöhnliche und elektrolytische Entfettung	23
Gelbbrennen	24—27
Dekapieren mit dem Sandstrahlgebläse	26

	Seite
Bad der Langbein-Pfanhauser-Werke	67
„ von J. E. Müller	68
„ „ Langbein	69
„ „ Pfanhauser	70
„ „ Langbein	70
„ „ „ für Zink	71
Grund, warum Nickel auf Nickel nicht haftet	71
Entwicklung nach Watt und Elmore	72
„ „ Harbeck	72
„ „ D. R. P. 100975	73
Kontaktvernicklung	73—78
Theoretische Betrachtung über Kontaktverfahren	73
Versuche von Frießner	75
Verfahren von Langbein	75
„ „ Karmarsch	75
„ „ Basse und Selve	76
„ „ Emil Jasset und Cinqualbre	76
„ der Elektrometallurgie	77
Schwarznickelniederschläge	78—80
Verfahren von Classen	80
Verkobaltung	81
Verstählung	81—101
Eigenschaften des Eisenniederschlags	81
Wasserstoffaufnahme des Eisenniederschlags	82
Untersuchungen von Lenz	82
„ „ Winteler	84
„ „ Haber	85
„ „ Lee	86
Einfluß der Temperatur auf den Eisenniederschlag	89
„ „ Stromdichte	89
„ des Säuregehalts	90
Abblättern des Eisens	90
Stromausbeute	91
Vermeidung der Wasserstoffabscheidung neben Eisen	92
Verfahren von Klein	93
„ „ Maximowitsch	94
„ „ Varrentrapp	95
„ „ Hiorns	95
„ „ Hicks und O'Shea	96
„ „ Burgeß und Hambüchen	96
Nachprüfung der vorstehenden Verfahren von Lee	93—96
Versuche von A. Riß und Bogomolny	97
Verfahren von Merck	97
„ „ Bertrand	97
Verzinkung	101—114
Zink als Rostschutzmittel	101
Schwierigkeiten bei der Verzinkung	101
Zinkschwammbildung und dessen Verhütung in sauren Lösungen	101—106

	Seite
Untersuchungen von Mylius und Fromm	102—103
Beobachtungen von Nahnsen	103
Untersuchungen von Förster und Günther	104—106
Bedingungen für die Erzielung schwammfreier Zinkniederschläge	105—106
Zinkabscheidung aus alkalischen Lösungen	106
Theorie von Hantzsch	106
Streuung der Zinkbäder	107
Konzentration der Zinkbäder	106—107
Zinkbäder	108—114
Zinkbad von Langbein	108
" " "	109
" " Pfanhauser	109
" " "	109
" " Langbein	110
" der Langbein-Pfanhauser-Werke, D. R. P. 151336	110
" von Meurant, D. R. P. 154492	111
" " Paweck	111
" " Szirmay und Kollerich	112—114
" " Cowper Coles	114
Eigenschaften und Prüfung der Zinkniederschläge nach	
Burgeß und Szirmay	114—129
Prüfung auf Dauerhaftigkeit und Schutz des darunterliegenden	
Metalls gegen Anfrassungen	115—125
Untersuchungen von Burgeß	115—124
" " Szirmay	124—125
Prüfung auf Haftintensität	125—129
Versuche von Burgeß	125—126
" " Szirmay	126—128
" " Cowper Coles	128
Prüfung auf Zusammenhang, Dichtigkeit und Gleichförmigkeit . .	129
" " Widerstand gegen Abschürfung	129
Verkupferung	130—139
Untersuchungen von Spitzer über cyankalische Kupferlösungen	130—132
" " Brunner " " " " " " " " " " "	132—135
Herstellung von Cuprocyanid	135
Kupferbad von Pfanhauser	136
" " Langbein	136
Verhalten der Kupferanoden in cyankalischen Bädern	137
Alkalische Kupfertartratbäder	137—138
Kupferbad nach Roseleur	138
Fleckenbildung an Kupferniederschlägen und deren Beseitigung	138—139
nach Langbein	139
" Weber	139
Kontaktverkupferung	139—140
Verfahren zur Herstellung von Cyansalzen der Schwermetalle	140—141
von Barth	140—141
" Courant	141
der Langbein-Pfanhauser-Werke	141

Versilberung	141—157
Entladungsvorgang für Silberionen in cyankalischen Lösungen . .	142
Untersuchungen von Brunner über den Einfluß der Stromdichte, des Cyankaliumgehalts und des Metallgehalts auf die Strom- ausbeute an Silber	142—148
Silberbadzusammensetzungen	149—151
Über den Einfluß des Cyankaliumgehalts der Silberbäder	149
Bad nach Langbein	149
Bad nach Langbein für starke Versilberung	150
„ „ Kern	150
„ „ Snowdon	150
„ „ Jordis	151
Verfahren der Société anonyme „le Ferro Nickel“ zur direkten Versilberung des Eisens	152—154
Ausführung der Versilberung	154
Verfahren zur verschieden starken Plattierung von Buck	155
desgl. der Württembergischen Metallwarenfabrik Geislingen . . .	155
Fehlerhafte Silberniederschläge	155—156
Silberanoden und deren Verhalten	156—157
Entsilberung	157
Versilberung durch Eintauchen, Kontakt oder Anreiben 157—160	
Silbersud nach Langbein	157—158
Kontaktverfahren von Darlay	159
Anreibeversilberung von Langer	159
„ „ Langbein	160
Gewichtsbestimmung von Metalleniederschlägen	160
a) mittels der metallometrischen Wage (Wage von Roseleur) 161—162	
b) mittels der voltametrischen Wage	163—170
Wage von Pfanhauser	165
„ „ Langbein & Co.	165—167
„ „ Helbig	167—168
„ „ Paweck und Burstyn	168—169
Tabelle für die Silberabscheidung bei Verwendung eines Kupfer- voltameters	170
Vergoldung	170—187
Kathodische Zersetzung von Kaliumaurocyanid nach Coehn und Jacobsen	171—172
Kathodische Zersetzung von Goldchlorid nach Coehn und Jacobsen	173—174
Beziehungen zwischen der Menge der Goldabscheidung und dem Potential	174
Kaltes Goldbad von Langbein	175
„ „ „ Roseleur	175
Blutlaugengoldbad von Pfanhauser	175
Bad zur Warmvergoldung nach Roseleur	176
„ „ „ Langbein	176
Anoden im Goldbad	177
Anodische Löslichkeit des Goldes nach Coehn und Jacobsen 177—180	

	Seite
Patent Betts	201
Bleibad der Langbein-Pfanhauser-Werke	201
Verzinnung	201—206
Abscheidungsformen des Zinns	201—202
Untersuchungen von Engels	202
Anschauung von Pfanhauser über die Zinnabscheidung	203
Zinnbad von Maistraße	204
„ „ Birgham und D Fearn	204
„ „ Roseleur	204
„ „ Feith	205
„ der Langbein-Pfanhauser-Werke	205—206
Kontaktverzinnung	206—208
Bad von Gerhold	206
„ „ Roseleur	206
„ „ Zilken	206
„ „ Mies	206
Antimonniederschläge	208—210
Abscheidungsformen des Antimon nach Gore, Cohen und seinen Schülern	208—209
Bad von Langbein	210
Arsenniederschläge	211
Bad von Langbein	211
Plattieren von Aluminium	211—221
Abscheidung des Aluminiums nach Patten	212
Reinigung des Aluminiums vor der Plattierung	212—216
nach Giroux	212
„ Setlick	213
„ Dennstedt	213
„ Oppermann	213
„ Ryan	214
„ Legate	215
„ Mies	215
„ Burgeß und Hambüchen	216
Bäder zum Plattieren von Aluminium nach Giroux	216
nach Lanseigne und Le Blanc	217
„ Setlick	217
„ Nauhardt	217
„ Fischer	218
„ Weil, Quintaine u. Lepsch	218
„ Weil und Levy	219—220
„ Nauhardt	220
„ Basse und Fischer	220
„ Creswick und Shaw	220—221
Über die Abscheidung von Metallegierungen	221—227
Untersuchung über die Zersetzungsspannungen von Metall- salzen von J. E. Root	222—223
Anschauung von Haber über die Abscheidung von Legierungen	223—226

	Seite
Einfluß der Stromdichte auf die Abscheidung von Legierungen . . .	226
„ „ Temperatur „ „ „ „ „ „ . . .	227
Magnesium- und aluminiumhaltige Legierungen . . .	227—233
Untersuchungen von Coehn und Siemens über Nickelmagnesium- legierungen	227—228
Verfahren von A. Schaag über Herstellung von Magnesium- zinklegierungen	228—229
Verfahren von A. Schaag und R. Falk über Herstellung von Magnesiumzinklegierungen	230
Verfahren von R. Falk und A. Schaag über Herstellung von Aluminiumlegierungen	231—232
Verfahren von Jacobs zur Herstellung von Nickelzinklegierungen	232—233
Vermessung	233—241
Untersuchungen von Brunner über die gleichzeitige Abscheidung von Zink und Kupfer aus cyankalischer Lösung	233
Untersuchungen von Spitzer	234—238
Messing, eine wahre Legierung	238
Messingbad von Pfanhauser	238
„ „ Langbein	239
Messinganoden und deren Verhalten bei Stromdurchgang	239—240
Fehlerhafte Erscheinungen bei der Vermessung	240—241
Kontaktvermessung	241
Tombakniederschläge	241
Kadmiumlegierungen	242—244
Verfahren von Schmidt	242
„ der London Metallurgical Company	243
Möglichkeit der gleichzeitigen Abscheidung von Kadmium mit Kupfer, Zink oder Silber	244
Nickellegierungen	244—253
1. Nickeleisenlegierungen	244—250
Untersuchungen von Topfer und Küster	244—250
2. Nickelsilberlegierungen	250—251
Verfahren von Marshall	250—251
Bemerkung von Langbein dazu	251
3. Nickelplatinlegierungen	251—253
Verfahren von Baum	251—252
„ „ Altmann	252—253
Nachtrag.	
Über den Kohlenstoffgehalt des Elektrolytnickels und -eisens	254—255

Einleitung.

Unter Galvanostegie versteht man die Technik, welche sich mit der Herstellung von dünnen, festhaftenden Metallüberzügen auf anderen Metallen befaßt, wobei der Hauptwert darauf gelegt wird, dem zu überziehenden Metall durch die Plattierung eine größere Widerstandsfähigkeit oder ein schöneres Aussehen zu geben. Im Gegensatz dazu steht die Galvanoplastik, bei der das Metall nur lose auf der Unterlage niedergeschlagen wird, um es von dieser abzutrennen und darauf ein genaues aber negatives Abbild zu erhalten

Die erste Beobachtung, daß sich ein Metall aus wässriger Lösung abscheiden läßt, verdanken wir Cruikshank¹, der fand, daß, „wenn metallische Lösungen an Stelle von Wasser gebraucht werden, der Draht, welcher Wasserstoff gibt, den Metallkalk re-viviziert und dieses am Ende des Drahtes in reinem metallischen Zustand abscheidet. In diesem Falle wird dann kein Wasserstoff abgeschieden. Der Draht kann für diesen Zweck von jedem beliebigen Metall sein“²

Im nahen Zusammenhang mit diesen Erscheinungen steht die Beobachtung von Wollaston³, daß Eisen mit Silber verbunden in Kupfervitriollosung getaucht, einen Niederschlag von Kupfer auf Silber gibt

Großere Bedeutung erlangte die elektrolytische Metallfällung erst, als es Jacobi⁴ gelang, mit Hilfe der Voltaschen Saule Kopien von gestochenen Kupferplatten in Kupfer herzustellen, worüber er 1839 Faraday briefliche Mitteilung machte. Neben dieser Entdeckung verdanken wir Jacobi gleichzeitig die konstante Kette, die er um dieselbe Zeit wie Daniell erfunden hatte, und die er mit einigem Erfolg zu seinen galvanoplastischen Arbeiten benutzen konnte.

1) Gilberts Ann 7, 88, 1801

2) Ostwald, Elektrochemie 150

3) Gilberts Ann 11, 107, 1802

4) Ostwald, Elektrochemie

Von dieser Zeit an beginnt die technische Verwertung von elektrolytischen Metallfällungen und wir hören zum erstenmal den Namen Elkington, dessen Werk heute noch unbestritten als eines der bedeutendsten auf dem Gebiet der Galvanostegie gilt. Die allgemeinere Verwendung konnte die Galvanostegie jedoch erst dann finden, als die Dynamomaschine für diese Arbeiten eingeführt wurde.

Zu Beginn des neunzehnten Jahrhunderts hebt nun jene große Zeit der ernsten Forschung an, zu der der Kampf der Geister um den Ausbau der Elektrochemie wogte, und zu der so viele mit Eifer sich bemühten, einen Baustein für das erhabene Gebäude unserer Wissenschaft herbeizuschaffen, das wir heute bewundern, und das aus jedem seiner Winkel das Licht der Erkenntnis der Erscheinungen zu uns fluten läßt.

Es können hier nicht die Namen aller jener aufgeführt werden, die sich insbesondere um die Galvanostegie verdient gemacht haben, es erfolgt dies bei der Betrachtung der Abscheidung der einzelnen Metalle aus ihren Lösungen.

Bezüglich der Grundbegriffe und Gesetzmäßigkeiten, die für das Verständnis der nachfolgenden Abschnitte wichtig sind, sei auf die ausgezeichneten Lehrbücher von Ostwald, Förster, Le Blanc u. a. hingewiesen.

Einrichtung von galvanischen Anstalten.

Bei der Einrichtung von galvanischen Anlagen muß man sich zunächst darüber klar sein, welche Mengen täglich fertiggestellt werden müssen, um die beabsichtigte, wöchentliche, monatliche oder jährliche Produktionsziffer zu erreichen.

Die zweite Frage, die man sich vorlegen muß, betrifft die Stärke der für den in Frage stehenden Zweck erforderlichen Plattierung.

Von diesen beiden Faktoren ist zunächst die Größe der galvanischen Einrichtung abhängig. Weiß man, wieviel Waren das galvanische Bad aufnehmen muß, und hat man sich deren Oberfläche berechnet, so kommt man auf die Stromstärke, die die Stromquelle haben muß, da bekannt ist, daß man pro qm Oberfläche

bei Vernicklung	mit einer Stromstärke von 50 Ampere				
„ „ von Zink	„	„	„	„ 100	„
„ Verstählung	„	„	„	„ 25	„
„ Vermessingung	„	„	„	„ 30	„
„ Verkupferung	„	„	„	„ 30	„
„ Verzinkung	„	„	„	„ 100	„
„ Versilberung	„	„	„	„ 25	„
„ Vergoldung	„	„	„	„ 10	„

rechnet.

Die Menge des pro Amperestunde erhaltenen Metallniederschlags ergibt sich aus umstehender Tabelle, in welcher die Reihe I das elektrochemische Äquivalent, Reihe II den Niederschlag in g pro Amperestunde enthält, und aus Reihe III berechnet sich die Niederschlagsstärke pro Amperestunde, wenn dabei berücksichtigt wird, daß 1 qm des niedergeschlagenen Metalls bei 1 mm Dicke das angegebene Gewicht hat.

	Elektro- chemisches Äquivalent	Niederschlag in 1 Ampere- stunde	Spezifisches Gewicht
Wasserstoff	0,104	0,0375	0,00009
Antimon	0,415	1,4940	6,8
Arsen	0,260	0,9360	5,7
Blei	1,074	3,8520	11,3
Eisen aus Oxydsalzen	0,193	0,6950	7,8
Eisen aus Oxydulsalzen	0,290	1,0450	7,8
Gold aus Oxydsalzen	0,681	2,4520	19,2
Gold aus Oxydulsalzen	2,043	7,3560	19,2
Kobalt	0,305	1,0970	8,7
Kupfer aus Oxydsalzen	0,329	1,1840	8,8
Kupfer aus Oxydulsalzen	0,658	2,3680	8,8
Nickel	0,304	1,0940	8,6
Platin	0,504	1,8140	21,4
Silber	1,118	4,0250	10,5
Zink	0,339	1,2200	7,2
Zinn aus Oxydsalzen	0,309	1,1120	7,3
Zinn aus Oxydulsalzen	0,618	2,2400	7,3

Da die Stromdichte für jedes Bad, wie aus vorstehendem ersichtlich ist, gegeben, so gelangt man zur Badspannung, wenn man folgende Faktoren berücksichtigt:

- I. den spezifischen Badwiderstand, der bekanntlich der Widerstand eines Würfels von 1 dcm Seitenlänge ist,
- II. die Größe der elektromotorischen Gegenkraft im Bad, die durch Polarisation hervorgerufen ist.

Bezeichnet man mit

W_s = spezifischer Widerstand bei 18° C,

q = zu plattierende Oberfläche der Ware in qdm,

l = Elektrodenentfernung in dcm,

dann ist der Widerstand der Badflüssigkeit

$$W_B = \frac{W_s \times l}{q}.$$

Ist ferner die anzuwendende Stromstärke J Ampere, so ist, um diese Stromstärke durch den Badwiderstand W_B zu treiben, eine Spannungsdifferenz

$$E = J \times W_B = \frac{J \times W_s \times l}{q} \text{ Volt}$$

aufzuwenden. Dies gilt jedoch nur für die Normaltemperatur von 18° C. Bei den Elektrolyten nimmt der Widerstand mit steigen-

der Temperatur ab und zwar berechnet er sich aus folgender Gleichung

$$W_s = W_s [1 - c(t_2 - t_1)],$$

wobei $t_1 = 18^\circ \text{C}$ und t_2 die entsprechend höhere Temperatur, c der Temperaturkoeffizient des Bades bedeutet. Bei Salzen¹ ist $c = 0,020 - 0,023$, bei starken Basen $0,019 - 0,020$, bei Säuren $0,009 - 0,016$. Es wäre demnach in obiger Gleichung der entsprechende Wert für W_s bei Temperatursteigerung einzusetzen.

Bei der Berechnung des totalen Badwiderstandes aus dem spezifischen Widerstand und den Abmessungen des Bades muß auch noch die Beeinflussung der Größe des Badwiderstandes durch die auftretende Stromlinienstreuung² berücksichtigt werden.

Ebenso, wie bei einem magnetischen Kraftfeld die Kraftlinien nicht nur zwischen den Polblechen übertreten, sondern auch seitlich aus den Magnetstäben herauskommen, immer größere Bogen bildend, so ist auch der Verlauf der Stromlinien im Elektrolyten nicht absolut ein geradliniger und nach Pfanhauser wächst die Stromlinienstreuung mit der Elektrodenentfernung, während sie mit großer werdender Elektrodenfläche prozentual abnimmt. Durch die Streuung der Stromlinien wird der Querschnitt der Flüssigkeit, die den Strom zu leiten hat, größer in der Formel

$$W_B = \frac{W_s \times l}{q}.$$

Ferner beeinflusst den totalen Badwiderstand die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes, wie auf folgende Weise leicht erkennbar wird. Taucht man zwei Platinbleche beispielsweise in eine Zinkchloridlösung und schickt Strom durch diese Anordnung, so schlägt sich auf der Kathode Zink nieder, während an der Anode sich Chlor bildet. Unterbricht man nun den Strom und verbindet die beiden Platinbleche miteinander unter Einschaltung eines Galvanometers, so bemerkt man, daß ein dem angewandten Strom entgegengerichteter Strom angezeigt wird, der schnell schwächer und schwächer wird. Während der Elektrolyse ist dieses galvanische Element dem von außen kommenden Strom dauernd entgegengeschaltet und seine elektromotorische Kraft schwächt die Stromstärke, welche durch das Spannungsgeställe hervorgerufen wird.

1) Förster, Elektroch. wässriger Lösungen 84

2) Pfanhauser, Elektrolatierung

Für solch einen Stromkreis, in dem eine bestimmte elektromotorische Kraft π_1 und eine Polarisationszelle vorhanden sind, verlangt das Ohmsche Gesetz die Formel

$$J = \frac{\pi_1 - \pi_2}{W},$$

wobei π_2 die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation bedeutet

Die Größe der elektromotorischen Gegenkraft hat man in den verschiedenen galvanischen Bädern experimentell bestimmt und es erlangt das Ohmsche Gesetz unter dieser Berücksichtigung den Ausdruck

$$E = J + W_B + \xi,$$

wenn ξ die elektromotorische Gegenkraft bedeutet

Ist der Badwiderstand für eine beliebige Elektrodenentfernung und Elektrodengröße

$$W_B = \frac{W_s \times l}{q},$$

so ergibt sich dann der Ausdruck für

$$E = \frac{J \times W_s \times l}{q} + \xi,$$

in welche Formel man für einen speziellen Zweck nur die entsprechenden Werte einzusetzen hat, um den Wert für E in Volt zu erhalten. Es wäre höchstens noch zu berücksichtigen, daß infolge der Stromlinienstreuung der Wert für E etwa um 10% sinkt.

In der Praxis haben sich für die gebräuchlichen galvanischen Bäder nachfolgende Badspannungen ergeben

für Vernicklung auf Eisen	3,5 Volt,
„ „ „ Zink	4 „
„ Verkupferung	3 „
„ Vermessingung	3 „
„ Verzinkung	3 „
„ Versilberung	1 „
„ Vergoldung, wenn heiß	1 Volt, wenn kalt 4 Volt,
„ Verstählung	1 Volt.

Auf Grund der im vorstehenden gegebenen Darlegungen wird es leicht möglich sein, für die jeweiligen Verhältnisse die geeignete Stromquelle zu wählen. Für galvanische Zwecke kommen Elemente, Dynamomaschinen und Akkumulatoren unterschiedlich zur Verwendung, wenngleich sich die Benutzung von Elementen, als welche fast nur Bunsen- oder Kupronelemente hierbei in Frage

kommen, nicht gerade empfiehlt, weil sie bei jedesmaligem Beginn der Arbeit erst in Stand gesetzt werden müssen, und weil die Bunsenelemente wegen ihrer sauren Dämpfe im Arbeitsraum selbst besser nicht untergebracht werden. Sie kommen heute höchstens nur da noch zur Anwendung, wo es sich um kleine intermittierende Betriebe handelt. Da ein Bunsenelement ca. 1,8 Volt Spannung gibt, so wurde es für Versilberung und Vergoldung ausreichend sein, für Vernicklung und andere Plattierungen dagegen müssen die Elemente in Serie geschaltet werden, so daß eine Verdoppelung der Spannung erreicht wird. Genügt dagegen die Spannung einer Zelle für den galvanischen Prozeß, nicht aber deren Stromstärke, so schaltet man die Zellen parallel.

Bei dem Betrieb mit Dynamomaschinen muß natürlich immer darauf Rücksicht genommen werden, daß die Maschine, falls sie verschiedene galvanische Bäder speist, die für das eine derselben erforderliche höchste Spannung gibt. Bei Nickelbädern nimmt man gewöhnlich eine Maschine für 4 Volt Spannung, wenn Zinkvernicklung in Frage kommt, 5 — 6 Volt, bei Silberbädern ist eine Maschinenspannung von 2—3 Volt weit ausreichend.

Der Betrieb mit Akkumulatoren kommt für galvanostegische Zwecke wenig vor, da die Plattierungsdauer in den meisten Fällen eine Stunde nicht überschreitet, ist er doch für gewisse Fälle notwendig, so muß die Anlage so kombiniert werden, daß mit der Dynamomaschine während der Plattierung auch die Batterie geladen werden kann. Die erforderliche Leistung des Akkumulators ist durch die Stromstärke bestimmt, welche ihm während der Dauer der Unterbrechung des Maschinenbetriebes entnommen werden soll. Wir erfahren daraus seine Kapazität ($\text{Ampere} \times \text{Stunden}$), und ist die maximale Stromstärke für die Bäder bekannt, so ergibt sich die Leistung der für eine solche Anlage erforderlichen Dynamomaschine einfach durch Summierung der beiden Stromstärken. Die Schaltung einer solchen Anlage ergibt sich aus obigem Schema (Fig. 1).

Wannen für galvanische Bäder.

Für galvanische Bäder ist das Material, aus dem die Behälter für die Lösungen hergestellt werden, bedingt durch die Natur und Eigenschaften der Lösungen. Für cyankaliumhaltige Lösungen kommen Wannen aus Steinzeug zur Verwendung, soweit die Größe der zu plattierenden Gegenstände nicht ein gewisses Maß überschreitet. Steinzeugwannen von mehr als 400 Liter Inhalt sind nicht mehr empfehlenswert, weil sich nicht nur deren Herstellung schwieriger gestaltet, sondern weil es bei solchen Großen vorkommt, daß die Wannen innere Spannung bekommen, aus welchem Grunde dann häufig ohne erhebliche äußere Ursache Risse auftreten. Für die gleichen Bäder werden auch emaillierte Gußeisenwannen benutzt, besonders dann, wenn die Bäder erwärmt werden sollen. Auch für diese Wannen ist bei einem Inhalt von 400 Liter die Grenze erreicht und man wählt dann für kalte Bäder Wannen aus Kiefern- oder Fichtenholz, die mit Asphalt ausgekleidet sind.

Für Nickel- und Zinkbäder verwendet man sehr häufig Pitchpinewannen, da dieses Holz sehr wenig Gerbsäure enthält, und infolge seines Quellvermögens am dichtesten halt.

Für große Bäder und für Bäder mit hohem Sauregehalt sind Holzwannen aus starken Kiefernposten gebräuchlich, die mit 3—5 mm starkem Bleiblech ausgekleidet und die Nahte mit Blei verlötet sind. Bei solchen Wannen ist besondere Sorgfalt darauf zu legen, daß die Leitungsarmaturen, Ware und Anoden nicht mit dem Bleimantel in Berührung kommen, so daß dieser nicht mitarbeiten kann. Häufig verkleidet man aus diesem Grunde den Bleimantel nochmals mit Holz.

Bei der Wahl der Wannen ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Waren, um sie an allen Stellen gleichmäßig zu plattieren, auch an allen Seiten von Anoden umgeben sein müssen. Bei flachen Gegenständen genügt es, wenn sie zwischen zwei parallelen Anodenreihen hängen. Bei großen profilierten Gegenständen ist auf die Verteilung der Anoden besondere Sorgfalt zu verwenden, damit auf den Waren eine möglichst gleichmäßige Stromverteilung erreicht wird.

Die Anodenoberfläche soll in den meisten Fällen der Warenfläche gleich sein, nur bei Edelmetallbadern wählt man diese meist geringer.

Die Anoden sollen stets nur an Streifen oder Haken von demselben Metall befestigt werden, um eine Verunreinigung des

Bades zu verhindern, falls diese Aufhanger mit dem Bad in Berührung kommen, wobei Lösung erfolgen wurde

Zum Einhängen der Waren benutzt man meistens Kupferdrahte, in größeren Betrieben, besonders bei Vernicklung, empfiehlt sich jedoch die Verwendung von Nickeldrahten, weil diese Drahte, wenn sie mit Metall in stärkerem Maße überzogen sind und dadurch unbrauchbar geworden, einen bedeutend höheren Wert besitzen, als mit Nickel überzogene Kupferdrahte

Leitungen und Schaltungen.

Bei der Stromleitung von der Stromquelle zu den Badein ist besonders zu beachten, daß der Leitungsquerschnitt bei so niederen Spannungen und hohen Stromstärken, wie sie in der Galvanostegie üblich sind, ganz anders dimensioniert werden muß, wie bei Spannungen von 110 Volt und darüber, wo es sich meist noch um niedrigere Stromstärken handelt

Der Spannungsverlust, der in einer Leitung vom Widerstand w auftritt, wenn eine Stromstärke i durch dieselbe fließt, ist nach dem Ohmschen Gesetz gegeben durch den Ausdruck

$$\xi = i \times w,$$

wobei ξ den Spannungsverlust in Volt bedeutet Da sich der Widerstand w eines Leiters aus der Formel

$$w = \frac{l}{k \times q}$$

berechnen läßt, wenn l die Länge der Leitung in Metern, q den Querschnitt in qmm derselben ausdrückt und das Leitvermögen k für Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur mit 55 angenommen wird, so wird der Spannungsverlust in Volt gefunden, wenn wir die angeführten Dimensionen der Leitung und die fortgeleitete Stromstärke in Ampere einführen

$$\xi = \frac{i \times l}{k \times q} \text{ Volt}$$

Es ist Regel, daß man keine größere Stromstärke als 1 Ampere pro qmm anwendet Bei der Verlegung der Leitung selbst ist auf die Sicherheit der Leitungsanlage gegen Feuersgefahr sowie auf gute Kontakte an den Verbindungsstellen Wert zu legen, so daß kein Übergangswiderstand auftritt, wodurch Erwärmung der Kontaktstellen verursacht wurde Die elektrischen Leitungen sollen in der Regel so berechnet und dimensioniert werden, daß der Spannungsverlust in denselben 10 % der Maschinenspannung nicht überschreitet.

In den seltensten Fällen wird ein Bad oder mehrere Bäder immer mit derselben Warenfläche beschickt werden können, und es wird dann nötig, die Stromstärke auf die verminderte Warenfläche einzustellen, da sonst die Metallabscheidung ungünstig verlaufen kann. Zu diesem Zweck schaltet man in den Stromkreis Badstromregulatoren. Gewöhnlich schaltet man den Regulator in Serie mit dem Bad. Sind jedoch mehrere Bäder in Serie geschaltet, bei welchen durch ungleiche Beschickung die Kathodenoberfläche wechseln kann, so vermeidet man die Differenzen in der Betriebsspannung durch parallel geschaltete Stromregulatoren, welche beiden Schaltungsarten aus nachstehenden Fig. 2a und 2b leicht ersichtlich sind.

Von wesentlicher Bedeutung für die Qualität der Niederschläge ist die Innehaltung der für die einzelnen Bäder vorge-

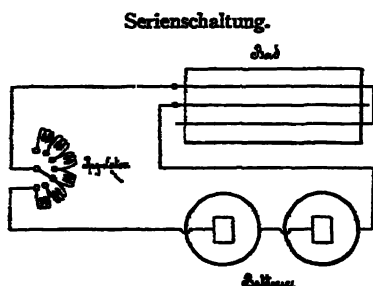


Fig. 2a

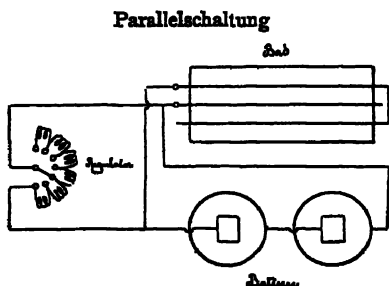


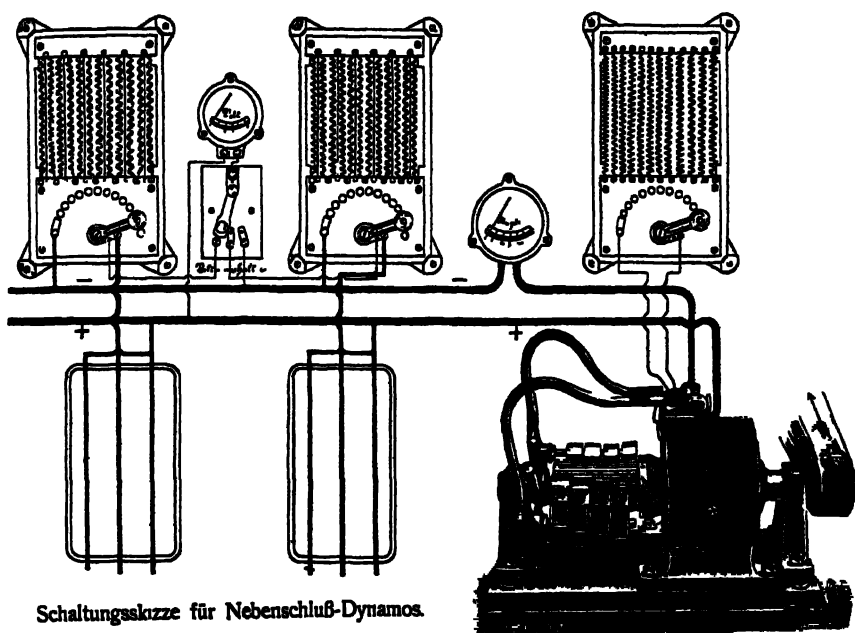
Fig. 2b

schriebenen Stromgrößen. Um diese beobachten zu können, schaltet man in den Hauptstromkreis Amperemeter, in den Nebenschluß Voltmeter.

Da bei unveränderter Elektrodenentfernung die Stromdichte bei wechselnden Elektrodenflächen unverändert bleibt, wenn die Spannung am Bade konstant erhalten wird, so ist bei der Parallelschaltung mehrerer Bäder in demselben Hauptstromkreis nur die Beobachtung der Spannung an jedem Bade erforderlich, wozu man sich häufig des Voltmeterumschalters bedient, eines Instrumentes, welches mit dem einen Pol mit dem Voltmeter, mit den anderen Kontaktstellen dagegen mit dem andern Pol der verschiedenen Bäder verbunden ist, wodurch sich die Anschaffung mehrerer Voltmeter erspart.

Die Schaltungen mehrerer Bäder mit Dynamobetrieb, wie sie in galvanischen Anstalten üblich ist, ist aus nebenstehender Skizze (Fig. 3) zu ersehen, die wohl keinerlei Erläuterungen bedarf.

Bei der Aufstellung der galvanischen Anlage ist darauf zu achten, daß der Raum für diese nicht nur gutes Licht hat, sondern



Schaltungsskizze für Nebenschluß-Dynamos.

Fig 3

auch eine gute Luftung gestattet, da ja besonders die cyankalischen Bäder durch Einwirkung der Luft der Gesundheit nachteilige Gase entbinden. Ferner ist in dem Baderraum auch eine geeignete Einrichtung zum Spülen und Scheuern vorzusehen, da die Reinigung, wie später ausgeführt wird, von ganz wesentlichem Einfluß auf das Gelingen der Plattierung ist. Hierzu eignet sich am besten eine Einrichtung, wie die Fig 4 zeigt

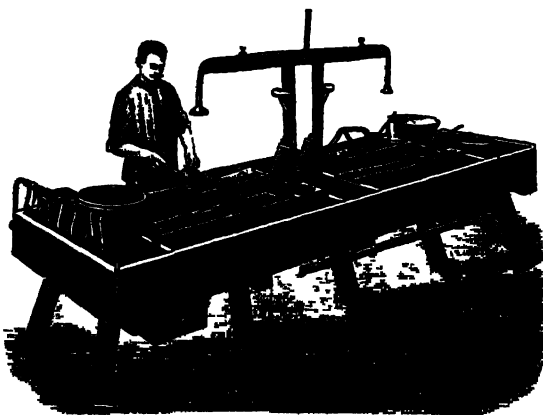


Fig 4

Aus Reinlichkeitsgründen sowohl, wie aus Rücksicht auf die Erhaltung der Gebäude soll der Fußboden einer galvanischen Anlage nie aus Holz bestehen, da der Boden bei intensiver Arbeit durch das Abtropfen des Spulwassers und der Badflussigkeit von den Waren stets feucht wird. Am besten eignet sich Asphalt oder Zementfußbodenbelag, welcher ein öfteres und grundliches Abspulen mit Wasser zuläßt.

Zum Trocknen der Ware ist bei der Einrichtung auch noch ein heizbarer Kasten für Sagemehl vorzusehen, womit die Waren nach dem Plattieren und dem Abspulen mit kaltem und heißem Wasser rasch getrocknet und häufig auch in den Warmeschrank gebracht werden.

Es mag noch bemerkt werden, daß sich die Zusammenlegung von Galvanisier- und Schleifräumen nie empfiehlt, denn durch die Staubentwicklung in letzteren leiden die Bäder sehr bald, wenngleich auch in jedem gut geleiteten Betrieb der Staubentwicklung durch die Anbringung von Entstaubungsanlagen vorgebeugt wird, aber eine völlige Unterdrückung ist hierbei sehr schwer.

Kostenberechnung der Plattierung.

Um die Kosten einer ausgeführten oder auszuführenden Plattierung berechnen zu können, muß man auf eine bestimmte, stündliche, tagliche, wochentliche oder monatliche Produktion zurückgreifen, und je größer der Durchschnitt ist, der der Berechnung zugrunde gelegt wird, um so genauer läßt sich eine einigermaßen zutreffende Kalkulation aufstellen.

Bei der Kostenberechnung sind außer der Kraft und den Arbeitslöhnen der Verbrauch an Chemikalien und Anoden, Verzinsung und Amortisation des Anlagekapitals und sonstige Regiekosten in Anrechnung zu bringen.

Handelt es sich um die Plattierung von Blechen oder ähnlichen Gegenständen, deren Oberfläche leicht zu berechnen ist, so gestaltet sich die Berechnung einfach und sie sei nachstehend an Hand eines Beispiels durchgeführt.

Es sind täglich 100 Bleche von der Größe 2×1 m doppelseitig zu verzinken und zwar soll die Auflage 150 g Zink pro qm betragen. Die Anlagekosten für die galvanische Einrichtung sollen sich auf 9000 M belaufen. — In der Anlage sind 6 Arbeiter beschäftigt.

100 Bleche à 4 qm Fläche bei einer Auflage von 150 g	
Zink brauchen 60 kg à 0,65 ₰	39,— ₰
Um 60 kg Zink niederzuschlagen, sind 60000 Ampere-	
stunden erforderlich, da in einer Amperestunde	
1 g Zink abgeschieden wird. Die Badspannung	
beträgt 3 Volt, demnach ergeben sich 180 K.W.-	
Stunden = 244,6 P.S.-Stunden. Da der Nutzeffekt	
der Dynamo ca. 70 % beträgt, so ist der tatsäch-	
liche Kraftverbrauch 349,4 P S-Stunden à 0,07 ₰	24,40 „
6 Arbeiter à 3 ₰ pro Schicht	18,— „
10 % Amortisation des Anlagekapitals von 9000 ₰ be-	
rechnet auf 300 Arbeitstage	3,— „
5 % Verzinsung	1,50 „
Regiekosten 150 % des Tagelohnes	27,— „

Demnach ergeben sich die Gesamtkosten zu 112,90 ₰

Auf diese Weise läßt sich die Kostenberechnung bei allen Plattierungen durchführen. Ist die Oberfläche einer Ware nur schwer zu berechnen, so kann man dieselbe leicht dadurch erfahren, daß man die Stromstärke, die das Amperemeter bei vollbesetztem Bad anzeigt, mit der für die in Frage stehenden Plattierung bekannten Stromdichte pro qm dividiert, wodurch sich die Warenfläche ergibt. Das abgeschiedene Metall läßt sich aus dem elektrochemischen Äquivalent bzw. aus der in einer Amperestunde abgeschiedenen Menge leicht berechnen, wenn die Ausbeute des Bades tatsächlich 100 % beträgt

Sehr häufig begegnet man der Frage, was die gesamte Arbeit, Schleifen, Bürsten, Polieren, Plattieren und Hochglänzen, beim Vernickeln kostet. Eine sichere Antwort hierauf läßt sich nie geben, weil beim Schleifen und Polieren die Geschicklichkeit des Arbeiters und die demselben zur Verfügung stehende mechanische Einrichtung eine zu bedeutende Rolle spielt. In der Praxis hilft man sich in der Weise, daß man den Lohn für Schleifen viermal nimmt, um die gesamten Kosten annähernd zu erhalten.

Vorbereitung der Metallwaren.

Das Aussehen der fertig plattierten Gegenstände ist bedingt durch dasjenige, welches die Waren vor dem Plattieren hatten. Soll ein Gegenstand nach dem Plattieren z. B. Hochglanz erhalten, so läßt sich dieser nur dadurch erreichen, daß die Waren bereits vor dem Plattieren auf Hochglanz poliert waren. Es geht daraus

hervor, welch großen Wert man auf die Vorbereitung zu legen hat. Der Metallniederschlag paßt sich genau der Grundfläche an. Ist diese glatt, so wird auch der Niederschlag das gleiche Aussehen zeigen, ist sie dagegen rauh und matt, so zeigt auch er diese Beschaffenheit. Ganz im Gegensatz zur Heißgalvanisierung überdeckt der galvanische Niederschlag nicht die Poren oder Risse noch Vertiefungen, sondern läßt sie noch scharfer hervortreten. Diese Eigenschaft wurde bis vor kurzem bei der Prüfung von Rohren für die deutsche Marine benutzt, um bei Rohren durch die Verzinkung Risse und fehlerhafte Stellen leichter erkenntlich zu machen.

Soll ein Gegenstand auf Hochglanz poliert werden, so müssen alle Unebenheiten vorher ausgeschliffen werden, die ja beim Polieren desto scharfer hervortreten würden.

Zum Schleifen bedient man sich fast durchweg der Holz-scheiben mit Lederbezug oder der Filzscheiben, die mit Schmirgel verschiedenster Kornung beleimt werden. Zum Vorpolieren kommen auch Nesseltuch- oder Koperscheiben in Benutzung. Die Holz-scheiben werden meist aus Pappel- oder Eichenholz hergestellt, die radial aus einzelnen Stücken zusammengeleimt werden, und in der Mitte wird jeder Segment zum Schutze gegen das Herausfliegen beim Gange an eine Verstärkungsscheibe angeschraubt. Neuerdings bringen die Langbein-Pfahhauser-Werke Exzelsior-scheiben aus Whitewoodfurnieren, die kreuzweise verleimt sind, in den Handel. Durch diese Anordnung ist ein zentrifugales Abschleudern einzelner Teile ausgeschlossen.

Zum „Feuern“, d. h. zum Abschleifen roher Unebenheiten, beleimt man die Scheibe mit Schmirgel Nr 60 — 80, hierauf zum Vorschleifen benutzt man Schmirgelscheiben Nr 100 — 120 und zum Feinschleifen Nr. 00. Zum Glanzen der Ware und zur Erzielung eines gleichmäßigen Schliffes bedient man sich der Borsten- oder Fiberscheibe, die man mit Schmirgel Nr 00 und etwas Öl benetzt. Zum Polieren der Metallniederschläge benutzt man die Tuchschwabbel, Feinfilz- oder Wollscheibe, und zwar unter Verwendung von Polierkomposition, d. h. eines Gemisches von Schleifpulver und Wachs, Talg usw.

Je nach der Art der zur Bearbeitung kommenden Stücke hat man speziell konstruierte Schleif- und Poliermaschinen. Die Tourenzahl dieser Maschinen soll 1000 — 3000 Umdrehungen pro Minute betragen. Für das Schleifen und Polieren von Blechen, das heute in großen Betrieben ausgeführt wird, ist außer der Handbearbeitung auch die mittels automatischer Maschinen in Anwendung. Die

Konstruktionen von Schleif- und Poliermaschinen sind derartig spezialisiert, daß hier nicht weiter darauf eingegangen werden kann

Zum Polieren von Gold- und Silberniederschlägen, weniger auch von Nickelüberzügen, benutzt man Polierstahle oder Blutsteine verschiedener Formen (Fig 5)



Fig 5

Reinigung der Metalle vor dem Galvanisieren.

Die Reinigung der Metalle vor dem Galvanisieren ist eine der wichtigsten Operationen, weil von deren Ausführung der Erfolg der Plattierung wesentlich abhängt. Werden die zu plattierenden Gegenstände nur unvollkommen gereinigt, so schlägt sich an solchen Stellen entweder gar kein Metall nieder, oder aber das niedergeschlagene Metall haftet nicht fest auf der Grundfläche, so daß es beim Polieren aufsteigt oder abblättert. Die Reinigung der Waren hat sich auf die Entfernung der Oxydschichten der Metalle, das Beizen, und auf die Entfernung von Ölen, Fetten usw., das Entfetten, zu erstrecken.

Zum Beizen der Waren ist je nach der Natur der Metalle eine andere Lösung erforderlich. Handelt es sich um die Beseitigung des Rostes von Eisenwaren, ohne daß das Eisen selbst angegriffen wird, so benutzt man nach Bucher eine Lösung von 2,5 g Weinsäure in 1 l Wasser, der man eine Lösung von 100 g Zinkchlorid in 1 l Wasser zugesetzt hat.

Ferner kann man zur Entfernung des Rostes eine Lösung von 1 Gewichtsteil 66° Schwefelsäure in 15 Gewichtsteilen Wasser benutzen. Es ist vorteilhaft, eine dünne Beize zu verwenden, da die Waren hierbei gleichmäßiger angegriffen werden, wenngleich das Beizen mehrere Stunden dauern mag.

Man kann das Beizen auch auf elektrolytischem Wege vornehmen, indem man die zu reinigenden Gegenstände als Anoden in ein schwaches Saurebad (Salz- oder Schwefelsäure) hängt und dort kurze Zeit der Einwirkung des elektrischen Stromes aussetzt.

Nach dem D.R.P. 175936 von Schiele benutzt man bei der elektrolytischen Dekapierung von Eisen- und Stahlwaren einen Elektrolyten, der aus einem Gemisch von Salzsäure, Salpetersäure und Wasser in solchem Mischungsverhältnis besteht, daß das Bad eine

Dichte von 10 - 20° Bé hat Die zu dekapierenden Gegenstände bilden die Anoden, während als Kathoden Kohlenplatten benutzt werden, deren Oberfläche beträchtlich größer wie jene der Anoden gewählt wird Da hierbei die Gefahr besteht, daß die eisernen Gegenstände durch das aus dem Elektrolyten frei werdende Chlor heftig angegriffen werden, so muß die elektrolytische Dekapierung möglichst schnell bewirkt werden, zu welchem Zweck ein elektrischer Strom von ziemlich beträchtlicher Stärke, etwa 20 Ampere pro qdcm Anodenoberfläche und 10 Volt Spannung, benutzt wird Diese elektrolytische Dekapierung bewirkt nun außer der raschen Blankbeizung der Metallfläche eine eigenartige hochgradige Porosität, ohne daß die Struktur des Eisens dadurch wesentlich verändert wird Die Gegenstände werden noch einer mechanischen Reinigung unterworfen, um die schwarze, sich im Bad bildende Deckschicht zu entfernen

Um nun eine neue Oxydation der Fläche zu verhindern, wird auf diese und in die Poren so schnell wie möglich eine Schicht von fein zerteiltem Metall niedergeschlagen Dazu benutzt man einen den Strom gut leitenden Elektrolyten, der jedoch nur wenig von dem den Metallniederschlag ergebenden Metallsalz enthält, oder ganz frei von solchem ist, in welchem letzterem Falle eine lösliche Anode benutzt werden muß Die Dichtigkeit dieser Lösung soll mindestens 20° Bé betragen und es wird die Fläche der Anode beträchtlich größer wie jene der Kathode genommen Um den Niederschlag schnell zu erhalten, benutzt man einen Strom von großer Stärke Nach Herstellung dieses Niederschlags wird der betreffende Gegenstand sofort in das elektrolytische Bad des beabsichtigten endgültigen Metallüberzuges gebracht Infolge der Ablagerung des ersten Metallniederschlags in der tief porösen Oberfläche haftet dieser und damit auch der zweite durchaus fest auf den eisernen Gegenständen und läßt sich nur auf mechanischem Wege entfernen, während selbst starke Erhitzung und plotzliche Abkühlung kein Abblättern des Metallüberzuges verursachen, wenn auch der Ausdehnungskoeffizient des Überzuges ein anderer ist, wie der des Eisens.

Die Patentansprüche betreffen-

1. Verfahren zur Herstellung galvanischer Metallüberzüge auf Eisen unter vorhergehender elektrolytischer Dekapierung mittels konzentrierter Salpeter- oder Salzsäure oder eines freies Chlor ergebenden Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß der bekannte vor dem beabsichtigten Metallüberzug aufgetragene, die Poren der

Eisenfläche fullende Metallniederschlag aus einem an Metallsalzen armen oder von solchen ganz freien Elektrolyten unter Benutzung eines starken Stromes niedergeschlagen wird, wobei die Anoden aus Kohle oder den Metallniederschlag ergebenden Stoffen bestehen.

2 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung einer besonders porösen Metalloberfläche das 18—20⁰ Bé starke Salpeter-Salzsäuregemisch bei einer Stromdichte von etwa 20 Ampere auf dem qdcm der Anodenfläche und beträchtlich geringerer Kathodenstromdichte der Elektrolyse unterworfen wird.

Nach dem D R P 112341 der Vereinigten Elektrizitätsgesellschaft Wien-Budapest wird zum elektrolytischen Beizen eine 20prozentige alkalische Lösung von Kochsalz oder Glaubersalz verwendet, wobei das zu beizende Metall als Anode dient, beim Stromdurchgang treten an den Kathoden Natriumionen und an den Anoden Sulfat- und Chlorionen auf, welche letztere losend auf das Oxyd wirken.

Dieser Elektrolyt kann auch zum gleichzeitigen Entfetten und Beizen von Metallflächen verwendet werden, wenn man die Einrichtung so trifft, daß die zu behandelnden Waren erst Kathode, dann Anode werden. Durch das an der Kathode gebildete Natriumhydroxyd werden die Waren entfettet, während beim Umschalten des Stroms an der nun als Anode wirkenden Ware das abgeschiedene Cl⁻- bzw. SO₄⁻-Ion losend wirkt. Man arbeitet mit einer Stromdichte von 90 Ampere bei 4 Volt, und dauert das Beizen nach dem „Metallarbeiter“ (1901, S. 800) ca 1/2 Stunde.

Durch das Beizen werden allerdings die Eigenschaften des Eisens ungünstig beeinflusst. Nach Untersuchungen von Ledebur¹ erfährt das Eisen durch Beizen mit verdünnten Säuren eine Änderung in der Festigkeit, es wird spröde und brüchig. Genauere Untersuchungen ergaben, daß schmiedbares Eisen, wenn es Einflüssen ausgesetzt wird, die eine Wasserstoffentwicklung an der Oberfläche veranlassen, besonders aber bei Einwirkung verdünnter Säuren, Wasserstoff aufnimmt, und zwar 0,002—0,005 %, wobei sich seine Festigkeit ändert. Das Eisen bricht leichter, wenn es wiederholten Biegungen ausgesetzt, oder wenn es durch einfache Belastung auf Biegung beansprucht wird. Die Bruchbrüchigkeit schwindet jedoch wieder beim Glühen oder längerem Liegen an einem trockenen Ort. Ob bei diesem Liegen der Wasserstoff wieder verloren geht oder nur im Innern des Eisens

1) Stahl und Eisen 7, 681 und 9, 745.

sich so verteilt, daß er im Verhältnis zum Eisen an Menge verschwindend klein wird, ist noch nicht festgestellt. Besonders interessant ist es, daß Eisen in Berührung mit Zink, das elektropositiver als Eisen ist, eine merkliche Verstärkung der Sprödigkeit erfährt.

Kratzen.

Nachdem die Metalle gebeizt sind, findet man meist auf den Waren eine Schmutzschicht vor, die sich mehr oder weniger leicht beseitigen läßt. Hierzu bedient man sich einer Metalldrahtbürste. Das Abbürsten der Metalle mit Metalldrahtbürsten nennt man „Kratzen“.

Beim Bearbeiten von Eisen und Stahl benutzt man Stahl-drahtbürsten von 0,2—0,4 mm Drahtstärke, für Zink, Zinn, Blei usw. solche von 0,05—0,1 mm Drahtstärke und weicherem Material.

Das Kratzen erfolgt nie trocken, sondern man benutzt hierzu als Kratzwasser Weinsteinwasser, das man durch Auflösen von rohem Weinstein erhält. Außer zum Reinigen dient das Kratzen auch zum Glänzen matt gewordener elektrolytischer Metallniederschläge und zwar verwendet man hierbei Kratzbürsten aus feinen Drähten, die außer dem Glänzen das Entfernen nicht festhaftender Partien des Niederschlags von nicht sauber gereinigten Stellen bewirken.

Für Vermessung und Verkupferung benutzt man Messing- oder Eisendrahtbürsten von einer Drahtstärke von 0,1—0,2 mm, für Versilberung und Vergoldung eine Drahtstärke von 0,05—0,15 mm, und als Material häufig Neusilber. Die beim Kratzen sich des öfteren umlegenden Drahtspitzen richtet man durch Scharfen an einem Reibeisen wieder auf.

Das Kratzen geschieht entweder mit der Handkratzbürste oder mit rotierender Bürste, die man an einer Kratzmaschine befestigt. Die Welle soll bei diesen Manipulationen 200—600 Umdrehungen machen.

Als Kratzwasser kommt beim Glänzen der Metallniederschläge Seifenwasser oder Seifenwurzelauskochung in Verwendung.

Entfetten.

Das Entfetten der Waren geschieht in all den Fällen, wo man es mit Mineralölen zu tun hat, die sich nicht verseifen lassen, mit Benzin, indem man sie in dieses einige Zeit einlegt und dann darin bürstet. Zweckmäßig ist es, die Gegenstände vor

dem Entfetten in heißes Wasser zu tauchen, um das Fett und den Schleifschmutz etwas aufzuweichen, so daß sie sich schon zum Teil von den Waren trennen

Handelt es sich um tierische oder pflanzliche Fette, so wird man das Entfetten stets in der Weise vornehmen, daß man die zu entfettenden Gegenstände in heiße, 10prozentige Atzkalklauge oder Atznatronlauge taucht, worin das Fett verseift wird. In beiden Fällen hängt man zweckmäßig vor der Behandlung die Waren an Drahten auf, damit man sie hernach nicht mehr mit den Händen zu berühren braucht, da sich sonst an den Berührungstellen wieder Schweiß ansetzen kann.

Statt der Lösung der Atzalkalien kann man auch Lösungen der Alkalikarbonate benutzen, doch wirken diese langsamer.

Nach der Behandlung mit Benzin oder Alkalilösung werden die Waren noch in einer Mischung aus Atzkalk und Schlammkreide gründlich gebürstet, um die letzten Spuren von Fett zu entfernen. Die darauf folgende Spülung mit Wasser zeigt die völlige Entfettung dadurch an, daß die Waren an allen Stellen von Wasser benetzt werden. Es ist wichtig, daß die Entfettung sofort nach dem Polieren erfolgt, damit nicht das Fett an der Luft erhärtet, wodurch dann die Entfettung wesentlich erschwert wird.

Waren aus Zink, Zinn, Blei und Britannia dürfen mit Atzalkalilösung nur kurze Zeit in Berührung bleiben, da diese Metalle von genannten Lösungen angegriffen werden.

Nach dem D R P. 206196 von Dellmann werden die zu entfettenden Waren in einem Drahtkorb etwa 10 Minuten in ein Bad nachfolgender Zusammensetzung gebracht:

635 g Kaliumhydroxyd,
220 „ geloschter Kalk,
120 „ Natriumhydroxyd,
25 „ Kaliumcyanid,
2 „ Sagemehl,
10 l Wasser.

Diese Mischung wird unter Umrühren eine halbe Stunde gekocht und stellt dann das fertige Bad dar. Nach dem Entfetten wird der Korb mit Inhalt mit kaltem Wasser abgespült, worauf die Gegenstände ohne weiteres in das galvanische Bad eingehängt werden. Durch dieses Bad soll das Abbursten von Hand in Wegfall kommen, was aber nicht so einleuchtend ist.

Patentanspruch: Entfettungsbad für metallische, zu galvanisierende Gegenstände, bestehend aus einer wässrigen Mischung

von Ätzkali, gelöschtem Kalk, Atznatron, Cyankalium und feinem Sagemehl

Die vorbeschriebene Art der Entfettung mit Atzalkalien hat sich in der Praxis immer bewahrt. Durch C F Burgess¹ ist das schon in England durch Patent seit dem Jahre 1841 bekannt gewordene Verfahren der elektrolytischen Entfettung wieder in Fachkreisen eingeführt worden, denn es besticht durch seine einfache Handhabung. Es wird ausgeführt, indem man die zu entfettenden Waren, an Drahten befestigt, in das elektrolytische Entfettungsbad bringt und mit dem negativen Pol der Leitung verbindet. Nach wenigen Minuten ist die Entfettung beendet, die Waren werden mit Wasser gespült und in das eigentliche galvanische Bad gebracht. Es ist somit nach dem einmaligen Andrahten weiteres Berühren mit der Hand überflüssig. Als Elektrolyt verwendet man starke Kochsalzlösung. Hangt man die Ware als Anode in die Kochsalzlösung ein, so werden zwar die Oxyde (z. B. der Rost) aufgelöst und entfernt, aber die saure Lösung an der Anode hat keine Einwirkung auf die fettigen und öligen Substanzen. An der Kathode aber ist dies der Fall. Die letztere umgebende Natronlauge löst Fette und Öle auf und durch den naszenten Wasserstoff werden Oxyde, Sulfide, Chloride und ähnliche Verbindungen zu Metall reduziert. Zudem findet keine Einwirkung auf das Metall selbst statt. Als Anoden verwendet man Kohlenplatten.

Im Großbetrieb ist die Verwendung eines Kochsalzbades infolge der reichlichen Chlorentwicklung sehr nachteilig und empfiehlt sich die Anwendung von Natronlauge, welche aber den Uebelstand aufweist, daß sie leicht an der Oberfläche schäumt und die Beobachtung der eingehangten Ware unmöglich macht. Der Schaum hält auch das gebildete Knallgas zurück, wodurch Explosionen auftreten können.

Nach Burgess soll der zu Reinigungszwecken dienende Elektrolyt folgenden Bedingungen genügen

- 1) er soll gut leiten und
2. auf der Kathode kein Metall niederschlagen,
- 3) es dürfen keine schädlichen Gase entwickelt werden,
- 4) Schaumbildung, die die Beobachtung der Gegenstände unmöglich macht, darf nicht eintreten.

Die zum elektrolytischen Reinigen von polierten Eisen- und Kupferblechen benötigte elektrische Energie ist ungefähr der zum

1) Electrical World 1908, Bd. 32, 445.

Plattieren erforderlichen gleich Da die Stromdichte bei der Reinigung bedeutend größer ist als bei der Metallabscheidung, so ist die Zeitdauer viel kürzer Die Schnelligkeit des Reinigens hängt wesentlich von der Stromdichte ab und folgt durchaus nicht dem Faradayschen Gesetz, ganz einfach deshalb, weil man es sowohl mit rein chemischer wie mechanischer Wirkung zu tun hat.

Bei Verwendung von unloslichen Anoden wird das Auftreten von Chlor oder einem Gemisch von Wasserstoff-Sauerstoff, letzteres wegen der Explosionsgefahr, als Nachteil empfunden, weshalb Patacky in dem D R P 121674 die Verwendung eines Bades vorschlägt, das 5 kg Pottasche in 50 l Wasser gelöst enthält Hier entsteht an der Anode, für die man Kohle verwendet, als unschädliches Produkt Kohlensäure Als Kathode werden die zu entfettenden Gegenstände 5—10 Minuten der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt Hierauf werden die Gegenstände noch mit einer in warmer Sodalösung getränkten Bürste behandelt, um hartnäckig anhaftende Fetteilchen vollständig zu entfernen

Der Patentanspruch lautet Verfahren zum Entfetten von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege unter Benutzung solcher Elektrolyte, deren basischer Bestandteil bei der Zersetzung des Elektrolyten das Fett der die Kathode bildenden Metallgegenstände verseift, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt solche Metallsalzlösungen, wie z B Kaliumcarbonat, verwendet werden, bei deren Zersetzung keine ubelriechenden oder gefährlichen Gase gebildet werden

Neuerdings sind als Elektrolyte für das elektrolytische Entfettungsbad verschiedene Präparate, wie Rapidin Puralin, Klinite usw., in den Handel gebracht worden Sie enthalten alle in der Hauptsache Hydroxyde und Carbonate der Alkalien neben deren Cyaniden und zum Teil geringe Mengen Chloride. Häufig setzt man den Bädern noch Seifenwurzelauskochung, Siruplösung und ähnliches zu, wodurch im Gegensatz zu der Anschauung von Burgess ein starkes Schäumen der Lösung bewirkt wird, welches die mechanische Absprengung von Fetteilchen an der Kathode befördern soll Man arbeitet hierbei zweckmäßig mit Stromdichten von 3—4 Ampere pro qdcm Die Entfettung ist teils eine chemische Wirkung, indem die auf den Waren befindlichen Fette durch das an der Kathode sich bildende Alkali verseift werden, und eine mechanische, indem der bei der Elektrolyse sich entwickelnde Wasserstoff unlösliches Fett von den Waren losprengt.

Um die Wirkung des Entfettungsbades zu beschleunigen, arbeitet man zweckmäßig in heißen Badern.

Als Anoden verwendet man in diesen Badern meist unlösliche Eisen- oder Kohleanoden.

Alfred Levy (D R P 200648) verbindet mit der elektrolitischen Entfettung gleichzeitig die Galvanisation der Waren, indem er ein Bad benutzt, das aus einer konzentrierten Lösung eines alkalischen Stoffes (Soda, Pottasche usw) mit einem geringen Zusatz eines Alkalicyanids gebildet wird, und in dieses Bad eine Anode aus dem Metall bringt, welches niedergeschlagen werden soll. Dieser Zusatz kann je nach der Natur des zum Niederschlagen verwendeten Materials und nach der Stärke des zu erzielenden Niederschlages sich ändern. Beispielsweise verwendet man einen Elektrolyten, der Cyanid und Alkali im Verhältnis 1 : 10 gelöst enthält. Außer den Cyaniden sind auch andere Alkalisalze, wie Chloride, Jodide, als Zusatz zulässig. In diesen Fällen muß man aber dem Elektrolyten noch ein geeignetes Lösungsmittel, wie Alkalisulfite oder -hyposulfite, zufügen. Diese letzteren können auch bei Verwendung von Cyaniden zugesetzt werden. Auch kann das gleiche Resultat erzielt werden, wenn man ein Alkaliphosphat mit oder ohne Zusatz von Alkalisulfiten oder -hyposulfiten verwendet.

Der Durchgang des Stromes durch einen solchen Elektrolyten bewirkt zunächst die vollkommene Entfettung der als Kathode dienenden Metallgegenstände und erzielt durch den Angriff der Anode gleichzeitig die Bildung des zum darauf folgenden metallischen Niederschlags auf diesen Stücken erforderlichen Elektrolyten. Dieses Bad muß daher einige Zeit unter Strom stehen, bevor es vollständig zufriedenstellende Niederschläge liefert, in dessen kann das Resultat auch sofort erzielt werden, wenn man das Alkalicyanid ganz oder teilweise von vornherein durch die Menge des betreffenden Metalcyanids ersetzt.

Das vorbeschriebene Verfahren bezweckt die Reinigung und Erzeugung des galvanischen Niederschlages in einem und demselben Bad und die Bildung der für den Niederschlag erforderlichen Metallsalze durch Verwendung der löslichen Anoden im Bade selbst.

Der Patentanspruch geht dahin:

1 Verfahren für Reinigung von Metallgegenständen und darauf folgenden Metallbelegung auf elektrolytischem Wege unter Verwendung der Metallgegenstände als Kathode in einem alkalischen

Bade, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer konzentrierten alkalischen Lösung, wie von Soda, Pottasche mit einem Alkalicyanid, das niederzuschlagende Metall bzw die niederzuschlagende Legierung als Anode verwendet

2. Verfahren nach Anspruch 1, dahin abgeändert, daß dem Elektrolyten an Stelle des Cyanids ein anderes Alkalisalz unter gleichzeitigem Zusatz eines Alkalisulfites, -bisulfites oder -thiosulfates zugefügt wird

3 Verfahren nach Anspruch 1, dahin abgeändert, daß dem Elektrolyten statt eines Cyanids ein Alkaliphosphat oder Pyrophosphat mit oder ohne Zusatz eines Alkalisulfites, -bisulfites oder -thiosulfates hinzugefügt wird

4 Verfahren nach Anspruch 1—3, dahin abgeändert, daß dem Elektrolyten anstatt der Alkalicyanide, -sulfite, -phosphate und dergl ein Cyanid, Chlorid, Jodid, Phosphat oder Pyrophosphat des niederzuschlagenden Metalls zugesetzt wird

Die gleichzeitige Entfettung und Galvanisation, die hauptsächlich eine Verkupferung ist, hat den Vorteil, daß Gegenstände, die Lotstellen haben, oder die vor der eigentlich beabsichtigten Galvanisation doch verkupfert werden mußten, in einer Operation entfettet und verkupfert werden

Wegen dieser einfacheren Arbeitsweise hat sich die elektrolytische Entfettung rasch einzuburgern vermocht, aber es haben sich in der Technik doch manche Übelstände dabei ergeben

Für profilierte Gegenstände ist sie nicht zu benutzen, da das Bad nicht gleich gut in Vertiefungen arbeitet, so z B den Schleifschmutz bei Fahrradteilen, in den Schraubenlochern usw sitzen läßt, aus welchen er dann beim Vernickeln hervorquillt und schwarze Streifen an den Waren, die von diesen Stellen auslaufen, verursacht

Ferner hat sich gezeigt, daß bei längerer und intensiverer Arbeit mit dem Bad, selbst wenn man mit sogenannten unloslichen Anoden, wie Eisenanoden oder mit wechselnden Polen, arbeitet, doch mit der Zeit Eisen in Lösung geht und sich auf den Waren niederschlägt, was besonders dann unangenehm empfunden wird, wenn es sich um hochglanzpolierte Sachen handelt

Nachstehend sei noch eine Aufstellung gegeben über die jährlichen Kosten der Entfettung mit Soda und Wiener Kalk und mit dem elektrolytischen Entfettungsbad in einer Fahrradfabrik, wo täglich 100 Räder hergestellt werden

Bei Fabrikation von 100 Radern pro Tag nach der alten Entfettungsmethode stellen sich die Kosten auf

8 Personen Lohn	6000,— <i>ℳ</i>
Benzin	750,— „
Petroleum	84,— „
Wiener Kalk	300,— „
Soda	404,— „
Gummihandschuhe	<u>117,— „</u>
	7655,— <i>ℳ</i>

Bei Fabrikation desselben Quantums mit dem elektrolytischen Entfettungsbad

5 Personen Lohn	4260,— <i>ℳ</i>
2 kg Regeneriersalz I pro Tag	
3,50 <i>ℳ</i>	2100,— „
1,5 kg Regeneriersalz II pro Monat 4,— <i>ℳ</i>	72,— „
5 l Petroleum pro Tag	225,— „
Stromkosten	176,40 „
15 % Amortisation des Anlagekapitals von 2500,— <i>ℳ</i>	375,— „
10 % Zinsen des Anlagekapitals von 2500,— <i>ℳ</i>	<u>250,— „</u>
	7458,40 „

mithin eine Ersparnis pro Jahr von 196,60 *ℳ*

Durch das Entfetten in der kochenden Alkalilauge kann es leicht vorkommen, daß die Waren etwas anlaufen, d. h. oxydieren. Diese Oxydschicht muß vor dem Plattieren entfernt werden, um einen gleichmäßigen und festhaftenden Niederschlag zu erhalten. Das kann bei Eisen- und Stahlwaren dadurch geschehen, daß man sie wenige Sekunden in verdünnte Schwefelsäure (1:10) taucht, beim Messing, Kupfer, Bronze, Neusilber usw. entfernt man den Anlauf durch Eintauchen in eine verdünnte Cyankaliumlösung (1:20), Blei und Britannia dekapiert man mit einer stark verdünnten Salpetersäure.

Gelbbrennen.

Kupfer und dessen verschiedene Legierungen, wie Messing, Tombak, Bronze usw., werden mit einem Salpeter-Schwefelsäuregemisch gereinigt, das man Gelbbrenne heißt. Es wird hergestellt aus

50	Gewichtsteilen	Schwefelsaure	66° Bé,
100	„	Salpetersaure	36° Bé,
1	„	Kochsalz,	
1	„	Glanzruß	

Hat das Kupfer einen braunen Überzug, so muß es vor dem Gelbbrennen erst in verdünnter Schwefelsaure gebeizt werden und zwar ist dieser Überzug vollständig zu entfernen, weil sonst die Waren nicht gleichmäßig gelb zu brennen sind

Nach Langbein¹ ist es empfehlenswert, das Gelbbrennen in zwei Operationen vorzunehmen und zwar empfiehlt er als Vorbrenne ein Gemisch folgender Zusammensetzung

200	Gewichtsteile	Salpetersaure	36° Bé,
1	„	Kochsalz,	
2	„	Glanzruß	

In dieser Vorbrenne läßt man die, sofern nötig, erst in verdünnter Schwefelsaure gebeizten Gegenstände, bis alles Unreine entfernt ist, spült in viel Wasser ab, taucht sie in kochendes Wasser, damit sie schnell trocknen und zieht sie durch die Glanzbrenne, die aus

75	Gewichtsteilen	Salpetersaure	40° Bé,
100	„	Schwefelsaure	66° Be,
1	„	Kochsalz	

besteht Es ist nicht ratsam, die nach dem Vorbrennen abgespülten feuchten Gegenstände direkt in die Glanzbrenne zu bringen, denn zur Erzielung eines schönen reinen Glanzes ist es unbedingt erforderlich, daß die Glanzbrenne möglichst wasserfrei bleibt Es müssen deshalb die vorgebrannten, gespülten Gegenstände trocken gemacht werden. Die glanzgebrannten Waren sind möglichst in fließendem Wasser rasch von der anhaftenden Brenne zu befreien und sofort in das galvanische Bad zu bringen, ohne daß sie längere Zeit an der Luft liegen Sollen gelb gebrannte Waren nicht galvanisiert werden, so müssen sie sorgfältig durch Weinsteinlösung gezogen und durch Eintauchen in kochendes Wasser und Abreiben mit Sagemehl getrocknet werden

Sollen die Waren matt gebrannt werden, so kann man dies dadurch erreichen, daß man sie längere Zeit und bei höherer Temperatur in der Glanzbrenne läßt. Noch besser erreicht man diesen Zweck, wenn man der Brenne Zinkvitriol zusetzt und zwar

1) Langbein, Handbuch S 205

ist die zugefugte Menge Zinkvitriol ausschlaggebend für die Stärke der Mattierung Langbein¹ gibt folgende Mattbrenne an

3 kg Salpetersaure 36° Bé,

2 „ Schwefelsaure 66° Be,

15 g Kochsalz,

dazu kommt eine Lösung von

10 g Zinkvitriol

in 50 ccm Wasser.

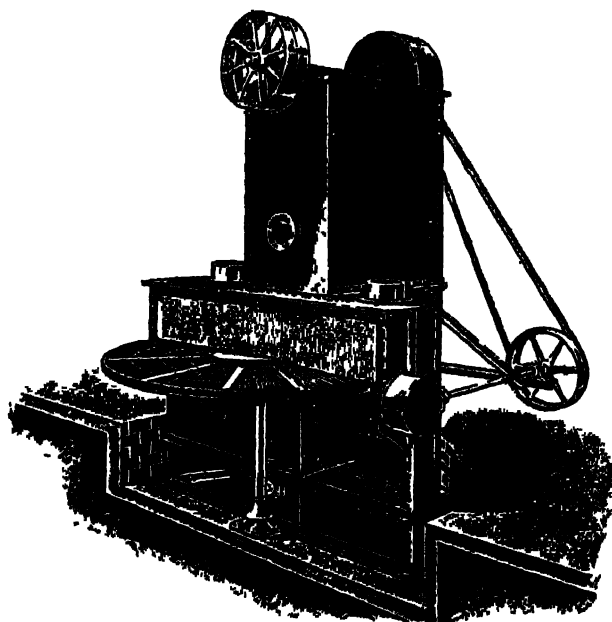


Fig 6

Zur Erzeugung einer mattgekornten Fläche ist auch folgende Mischung zu verwenden

100 ccm gesättigte Lösung von Kalumbichromat in Wasser,

200 „ konzentrierte Salzsäure.

Handelt es sich um die Mattierung oder auch Dekapierung größerer Teile oder größerer Mengen von Gußeisen, Bronze, Messing usw., so bedient man sich häufig des Sandstrahlgeblases. Je nach der Art der zu dekapierenden Waren benutzt man verschiedene Geblase. Obenstehende Abbildung (Fig 6) zeigt ein

¹) Langbein, Handbuch S 206.

Sandstrahlgeblase mit Rotationstisch Zu einem solchen Geblase gehört ein Hochdruckventilator, wenn es sich um Metalle wie Messing, Neusilber usw. handelt, oder ein Kompressor bei Eisen und Stahl

Die von dem Kompressor angesaugte, in dem Windkessel bis zu einem gewissen Druck verdichtete Preßluft wird mit dem Sand kurz vor der Streuduse zusammengeführt. Das so entstehende Gemisch von Preßluft und Sand wird als stark wirkender Sandstrahl durch die Duse auf die Arbeitsstücke geschleudert, welche vorher auf dem Rotationstisch gleichmäßig verteilt wurden.

Die Bestreichung dieser Stücke soll eine stets vollkommene und gleichmäßige sein und sie hängt ab von der Art, wie die Dusenbewegung ausgeführt wird. Man unterscheidet je nach der Bewegung gleitende, schwingende und rotierende Dusen. Die Umfangsgeschwindigkeit der sich drehenden Fläche wächst von innen nach außen und zwar im Verhältnis der Entfernung vom Tischmittelpunkt. Soll die sich drehende Fläche ganz gleichmäßig abgeblasen werden, dann ist es ein Haupterfordernis, daß die Strahlwirkung mit zunehmender Entfernung vom Tischmittelpunkt in demselben Verhältnis wächst, wie die Tischgeschwindigkeit abnimmt. Auf dieses Erfordernis ist bei dem Sandstrahlgeblase hauptsächlich zu achten.

Das Dekapieren mittels Sandstrahl bietet den Vorteil, daß alle Stellen gleichmäßig getroffen werden und die Waren erhalten eine gleichmäßige Mattierung, worauf galvanische Niederschläge besonders gut haften. Handelt es sich um die Reinigung größerer Gegenstände, so kann man sich auch des Freisandstrahlgeblases bedienen, das leicht überallhin bewegt werden kann.

Die Reinigung mit dem Sandstrahlgeblase hat den weiteren Vorteil, daß man die Blasenbildung unter dem metallischen Überzug, die sonst beim Beizen von Guß infolge der zurückbleibenden Säure in den Poren häufig auftritt, vermeidet.

Die auf diese Weise gereinigten Gegenstände sind sofort weiter zu bearbeiten, damit sie nicht neuerdings oxydieren. Bei dieser Art Reinigung ist, so man reinen Sand benutzt hat, eine Entfettung der Waren nicht mehr erforderlich.

Die elektrolytische Metallabscheidung und der physikalische Charakter der Metallniederschläge.

Laßt man durch eine Metallsalzlösung Strom hindurch gehen, so scheidet sich an der Kathode das Metall ab, sobald das Kathodenpotential das Eigenpotential des Metalls um ein geringes übersteigt

Dabei ist zu beachten, daß neben den Metallionen stets auch Wasserstoffionen in der Lösung vorhanden sind, und daß diese neben der Metallabscheidung zur Entladung kommen können, wenn das zur Entwicklung des Wasserstoffs erforderliche Potential gleich oder niedriger ist als das zur Metallabscheidung. Das erstere hängt außer von dem Potential des Wasserstoffs gegen die betreffende Lösung auch von dessen Überspannung an dem auf der Kathode befindlichen Metall ab

Seien der Lösungsdruck eines Metalls mit P , der während der Elektrolyse an der Kathode herrschende osmotische Druck seiner Ionen mit p , die entsprechenden Werte des Wasserstoffs mit P' und p' und dessen Überspannung an dem betreffenden Metall mit η bezeichnet, so ist, wenn die Kathode mit dem gedachten Metall bedeckt ist, das zur Wasserstoffentwicklung aus diesem Elektrolyten erforderliche Potential

$$\varepsilon_1 = \eta + \frac{RT}{F} \ln \frac{P'}{p},$$

und das zur Metallabscheidung notwendige

$$\varepsilon_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}.$$

So lange $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$, scheidet der Strom nur Metall ab, ist $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$, so erfolgen beide Vorgänge nebeneinander, und wenn $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$, entwickelt der Strom aus einer Metallsalzlösung an der Kathode nur Wasserstoff

Während für elektronektivere Metalle auch in starkerer mineralsaurer Lösung, also für größere Beträge von p' , die Bedingung $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$ erfüllt ist, tritt der Fall $\varepsilon_2 \geq \varepsilon_1$ für unedlere, d. h. elektropositivere Metalle in stärker saurer Lösung nur dann ein, wenn η einen hohen Wert besitzt. Bei Kadmiüm und Zink z. B. trifft dies zu, es kann deshalb Zink aus $z/1$ normal schwefelsaurer, $1/1$ normaler Zinksulfatlösung auf Zink noch mit befriedigender Stromausbeute abgeschieden werden, Eisen oder Nickel, an denen η niedriger ist, werden dagegen unter analogen Bedingungen nicht

mehr vom Strome gefällt. Sehr leicht aber werden diese Metalle neben nur wenig Wasserstoff elektrolytisch abgeschieden aus der nur schwach angesauerten Lösung ihrer Sulfate, wenn also durch Verkleinerung von p' wieder $e_2 \geq e_1$ geworden ist.¹

Unterwirft man die Lösung eines neutralen Metallsalzes der Elektrolyse, so kann ebenfalls der Fall eintreten, daß neben dem Metall Wasserstoff zur Entladung gelangt, und dies immer dann, wenn das Metallsalz hydrolytisch in Base und freie Saure gespalten ist. Durch die Verminderung der freien Saure wird eine Abscheidung von Hydroxyd neben dem Metall ermöglicht. Glaser² will dies vermeiden, indem er dem Elektrolyten entweder Salze zufügt, die das betreffende Oxyd zu lösen vermögen, oder indem er reduzierende Stoffe zusetzt. Er fand, daß ein Gehalt einer Bleisalzlosung an Pyrogallol und Hydrochinon beispielsweise einen Bleiniederschlag zu bessern vermag, und Engels³ gibt an, daß Hydroxylamin eine höhere Stromdichte bei der Kupferanalyse gestattet. Bancroft⁴ fand, daß Hydrazin die Kobaltsfällung, Resorzin die Zinkabscheidung günstig beeinflusst, während der gleiche Zusatz für Zinn schädlich ist. Man ist sich im allgemeinen noch nicht über die Wirkungsweise der reduzierenden Stoffe klar.

Man kann die Abscheidung von Hydroxyd durch Aufrechterhaltung einer schwachen Azidität an der Kathode verhindern und zwar hat sich hierzu besonders bei Nickel- und Zinksalzen die Borsäure als hervorragend geeignet erwiesen, da bei deren Anwendung eine Konstanz der Azidität gewährleistet wird und besonders beim Zink die Abscheidung basischer Zinksalze an der Kathode, welche die Bildung von Zinkschwamm hervorrufen, leicht zu vermeiden ist.

Von besonderer Wichtigkeit für die Vermeidung der Wasserstoffentwicklung an der Kathode ist ein hoher Gehalt an Metallionen, so daß der osmotische Druck der Wasserstoffionen gegenüber dem der Metallionen sehr klein wird.

Mit der Entladung von Wasserstoffionen neben Metallionen im innigen Zusammenhang steht die Erscheinung, daß wasserstoffhaltige Metalle auf der Kathode niedergeschlagen werden. Diese Erscheinung wurde von Lenz⁵ zuerst beim Eisen beobachtet, genauer untersucht und er stellte fest, daß ein Volumen Eisen

1) Forster, Elektrochemie wässriger Lösungen 194.

2) Glaser, Zeitschr. f. Elektroch. VII, 365, 381.

3) Engels, Zeitschr. f. Elektroch. 1895/96, 418.

4) Bancroft, Elektroch. Industrie 2, 389.

5) S. Kapitel über Eisen und Pogg. Ann. 5. Ergänzbd. 242 (1871).

112 Volumen Wasserstoff aufzunehmen vermag Rommler¹ hat auch im elektrolytisch niedergeschlagenen Nickel Wasserstoff gefunden, doch ist seine Menge sehr gering und nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab, gleich wie beim Eisen. Das bei höherer Temperatur abgeschiedene Nickel hat unter sonst gleichen Verhältnissen einen geringeren Wasserstoffgehalt wie das bei niedriger erhaltene. Die eigentümliche Erscheinung, daß die erst abgeschiedenen Schichten von Nickel und Eisen wasserstoffhaltiger sind als die späteren, ist wohl dadurch zu erklären, daß an dem Kathodenmetall, als welches bei Lenz, Winteler und Rommler Kupfer in Verwendung war, gleichzeitig neben dem Metall auch Wasserstoff zur Abscheidung gelangt, der sich mit dem abgeschiedenen Metall legiert. In dem Maße, wie das Grundmetall von dem niedergeschlagenen Metall überdeckt wird, ändert sich das Entladungspotential des Wasserstoffs an der Kathode. Gleichzeitig nähert sich die Überspannung mehr und mehr ihrem Maximalwert², wodurch erklärlich wird, daß die Abscheidung des Wasserstoffs mehr und mehr zurücktritt, so daß jetzt reine Metalle zur Abscheidung gelangen können.

Von besonderem Einfluß auf die Art der Metallabscheidung ist die Natur des Elektrolyten, insbesondere ist von weittragender Bedeutung in bezug auf die Dichte, glatte oder mehr kristallinische Struktur des abgeschiedenen Metalls, ob in der verwendeten Lösung das Metall als Kation oder als Komplexion im Anion vorhanden ist.

Aus komplexen Salzen scheiden sich im allgemeinen die Metalle in kohärenterer und glatterer Form ab als aus einfachen Salzlösungen. Woolsey Mc A Johnson³ glaubt, daß das hohe Potential an der Elektrode die Ursache ist, indem die Ionen mit größerer Wucht gegen die Kathoden geschleudert werden und infolgedessen besser haften. Er gelangt zu dieser Anschauung aus Grund des verschiedenen Potentials, das die Metalle gegen ihre einfachen und gegen ihre komplexen Salzlösungen zeigen. Beim Silber erhält man z. B. folgende Werte:

Ag/AgNO ₃ 0,1 n/AgCl + n KCl/Ag	gab 0,54 Volt
Ag/AgNO ₃ 0,1 n/AgNO ₃ + n NH ₄ OH/Ag	„ 0,54 „
Ag/AgNO ₃ 0,1 n/AgBr + n KBr/Ag	„ 0,64 „
Ag/AgNO ₃ 0,1 n/AgNO ₃ + Na ₂ S ₂ O ₈ /Ag	„ 0,84 „

1) Rommler, Über den Wasserstoffgehalt des Elektrolytnickels, Diss. Dresden 1908.

2) Forster, Elektrochemie wässriger Lösungen 183.

3) Woolsey Mc A Johnson, Elektroch. Ind. 1, 212—214.

Ag/AgNO_3 0,1 n/AgJ + KJ/Ag	gab 0,91 Volt
Ag/AgNO_3 0,1 n/AgNO ₃ + K ln/Ag	„ 1,31 „
Ag/AgNO_3 0,1 n/AgNO ₃ + Na ₂ S/Ag	„ 1,36 „

Als typisches Beispiel für oben Gesagtes kann auch die Kupferabscheidung angeführt werden. Man erhält z. B. aus cyankalischer Kupferlösung einen sehr schönen, dichten KupfERNiederschlag, der sich leicht auf Hochglanz polieren läßt, während aus saurem Kupferbad der erhaltene Niederschlag mehr ein feinkörniges Gefüge aufweist, das ohne vorheriges Bürsten keinen Hochglanz geben wurde.

Häufig ist auch die Natur des Anions von einschneidender Bedeutung. Bis jetzt weiß man sicher nur, daß das Anion mitbestimmend ist für die Wertigkeit, mit der das Metall in Lösung gehen kann, und daß davon die Art der Abscheidung wesentlich bedingt ist. Vom Blei ist bekannt, daß dieses sich als festes, dichtes Metall abscheiden läßt, wenn ein Elektrolyt zur Anwendung kommt, in dem Blei nur zweiwertig auftritt. Sind in einem Elektrolyten neben Pb Ionen auch Pb Ionen vorhanden, so fällt es kristallinisch oder schwammig aus. Das gleiche gilt auch für Zinn. Durch neuere Forschungen ist es wahrscheinlich gemacht, daß die physikalische Beschaffenheit des Elektrolyteisens durch die Anwesenheit von Fe- und Fe Ionen im Elektrolyten, aus dem es gefällt wird, wesentlich beeinflusst wird, und daß nicht allein der Wasserstoffgehalt des Eisens die Natur des Niederschlags bedingt.

Bei ruhendem Elektrolyten tritt häufig die Erscheinung auf, daß an den Kanten und vorstehenden Teilen der Kathoden, also an den Stellen, wo die größte Stromdichte herrscht, Kristalle in die Lösung hinauswachsen und den Anoden zustreben. Über die Ursache dieser Erscheinung sagt Pfanhauser¹ folgendes:

Infolge der Verarmung an Metall in der Nähe solcher Kathodenstellen, welche zufolge ihrer exponierten Lage eine größere Stromlinienzahl erhalten, bilden sich Flüssigkeitskanäle mit anderer Leitfähigkeit, und das abgeschiedene Metall wird an solchen metallärmeren Stellen eine andere Struktur des Niederschlags erhalten. Die sich zuerst bildende kleine Knospe findet in axialer Richtung ihres Wachstums wenig Metallsalz, daher bekommt sie nur von den Seiten her Strom und wächst daher zentrisch an, bis sich die Lösungsschicht vorne wieder mit Metall ergänzt hat. Nun tritt

¹) Galvanoplastik 73.

wieder die exponierte Lage in den Vordergrund, die kleine Elektrodenentfernung kommt abermals zur Geltung, die Knospe bekommt wieder einen Zuwachs in axialer Richtung. So wechseln die Verdünnungen in zentrischer und axialer Richtung ab, und umgekehrt das Wachstum des Knospengebildes.

Die Erscheinung des Auswachsens an den vorstehenden und den Anoden benachbarten Teilen der Kathoden ist aber zum anderen Teil auch auf die Streuung der Stromlinien im Elektrolyten zurückzuführen. Pfanhauser¹ entwickelt darüber die Ansicht, daß das Stromlinienfeld (ähnlich einem Kraftlinienfeld zwischen zwei Enden eines magnetischen Kraftlinienstromkreises) nicht auf der ganzen Fläche der Ware gleichmäßig ist, d. h. der in betracht kommende Leitungsquerschnitt innerhalb des Elektrolyten erhält nicht immer die gleiche Stromlinieninduktion oder Stromliniendichte pro Flächeneinheit, sondern eine variable, und ist die Erscheinung passend mit der magnetischen Luftinduktion einer Dynamomaschine zu vergleichen. Die in einer Dynamomaschine pro Polpaar wirksame Kraftlinienzahl, die von einem Schenkel des Magnetgehäuses zum Anker übertritt, ist bekanntlich nur in dem Teil des Luftzwischenraumes gleichmäßig verteilt, der vom Polschuh der Maschine und den Ankerblechen gebildet wird, an den Rändern dieses Zwischenraumes treten die Kraftlinien in einem Bogen aus, Pol und Ankereisen miteinander magnetisch verbindend. Dadurch wird der aus den Maschinenabmessungen errechenbare magnetische Leitungsquerschnitt in Luft um etwa 20 % vergrößert, die mittlere Induktion dementsprechend verringert. Überträgt man die Verhältnisse auf die Elektrolyse, so stellen die Elektroden Pol und Ankerblech vor, der Elektrolyt zwischen den Elektroden entspricht dem Luftzwischenraum in der Dynamomaschine. Die Ränder der Anoden und Kathoden erhalten eine höhere Stromliniendichte resp. -zahl, weil sich der elektrische Leitungsquerschnitt dort vergrößert und ist das stärkere Auswachsen der Metallfällungen einerseits, eine stärkere Auflösung der Anodenränder andererseits erklärlich.

Pfanhauser wies auf Grund der Tatsache, daß saure Lösungen schlechter streuten als neutrale oder alkalische, den Wasserstoffionen eine bestimmte Modifikation der Metallausscheidung zu und sah die Größe der Entladungspotentialdifferenz als Maß für die Stromlinienstreuung an. Ist p_n' das Entladungspoten-

1) Zetschr. f. Elektroch. VII, 895 ff.

tial der abzuschcheidenden Metallionen, p_s'' das der Leitsalzkationen, so ist die in Frage kommende Differenz

$$\Delta p_s = p_s'' - p_s'$$

Ist der Badwiderstand der Lösung W und die zur Überwindung des Ohmschen Widerstandes nötige Potentialdifferenz p_0 , so streut die Lösung auf eine solche Strecke in den Hohlraum von Kathoden resp um eine solche Strecke, welche der Kathodenentladepotentialdifferenz gleich kommt. Es besteht somit der Gleichgewichtszustand

$$\Delta p_s = i \cdot W = p_0,$$

und die gestreuten Stromlinien auf einem bestimmten Flächenstück der Kathode, für die der Totalwert i eingeführt wird, ist

$$i = \frac{\Delta p_s}{W} = \frac{p_s'' - p_s'}{W}.$$

Nachdem der Badwiderstand W sich aus der Elektrodenentfernung l in Dezimeter und dem spezifischen Badwiderstand W_s in Ohm berechnen läßt mit

$$W = \frac{W_s \cdot l}{q},$$

worin q der Leitungsquerschnitt in Quadratdezimetern ist, so ist die an jedem einzelnen Flächenstück jeweils herrschende Stromliniendichte

$$\frac{i}{q} = SD = \frac{\Delta p_s}{W \cdot q} = \frac{\Delta p_s}{l \cdot W_s},$$

d. h. es entfallen um so mehr gestreute Stromlinien auf ein Flächenstück, je größer die Differenz der Kathodenentladungspotentiale ist, je kleiner die Elektrodenentfernung resp das Verhältnis der Elektrodenentfernungen (bezogen auf den der Anode entferntesten Punkt und den ihr nachstliegenden Punkt der Kathode) und je kleiner der spezifische Badwiderstand ist. Nachdem aber die Elektrodenentfernung aus praktischen Gründen nicht überall so klein als nötig wäre genommen werden kann, so hat man in der Ionisierung und der Art der Bestandteile einer Lösung sowie in der Größe des spezifischen Badwiderstandes ein Mittel, die Streuung derart vorauszubestimmen, daß das betreffende Bad wirklich in Hohlräume usw. arbeitet. Interessant ist die Verringerung der Stromlinienstreuung in Nickelbädern durch ganz geringe Zusätze freier Mineralsäure, was durch das Vorhandensein von Wasserstoffionen erklärlich wird, die sich leichter entladen als die Nickel-

ionen, demnach in vertieften Stellen die Nickelausscheidung gänzlich verhindern

Die Verarmung der Metallionen wird, unterschiedlich ob die Metallfällung aus einfachen oder komplexen Salzlosungen erfolgt, hervorgerufen ¹

- a) in jeder Losung durch Abscheiden der Metallionen,
- b) in allen Komplexsalzen durch Anhaufung von Ionen des mit dem Metallsalz die komplexe Verbindung bildenden Salzes, z B der CN'-ionen in $\text{AgK}(\text{CN})_2$ -Lösungen, wodurch die Konzentration der Silberionen dem Massenwirkungsgesetz zufolge zurückgedrängt wird,
- c) durch Fortführung des Metalls durch den Strom und zwar vorzugsweise an denjenigen Stellen, wo die meisten Stromlinien eintreten, die Fortführung findet bei allen denjenigen komplexen Salzen statt, die das abzuscheidende Metall in komplexen Anionen enthalten

Der Verarmung wirken entgegen

1. die Diffusion Dieselbe ist dort am größten, wo die Verarmung am größten ist, und wo ferner der größte Diffusionsquerschnitt ist, letzteres ist aber der Fall an den Kanten und Ecken und daher kommt es (im Verein mit der Verteilung der Stromlinien durch den Elektrolyten), daß die Kanten und Ecken bei der Metallabscheidung bevorzugt werden,
2. die Nachlieferung der Ionen durch Dissoziation Solange aber die Dissoziationsgeschwindigkeit sehr groß gegenüber der Geschwindigkeit der Zu- und Fortführung der Ionen durch die übrigen Erscheinungen ist — und das ist bei allen gut depolarisierenden Stoffen anzunehmen —, hat die Nachlieferung durch die Dissoziation keinen Einfluß auf die Betrachtungen,
3. bei Salzen, die das Metall in Kationen enthalten, durch Zuführung von Metall durch den Strom und zwar vorzugsweise an denjenigen Stellen, wo die meisten Stromlinien eintreten;
4. durch Lokalströme: Sollte die Verarmung an der Elektrode ungleichmäßig eintreten, so wurden sich an derselben kurz geschlossene Konzentrationsketten ausbilden, die die ungleichmäßige Verarmung sofort rückgängig machen wur-

1) Danneel, Zeitschr. f Elektroch IX, 763—765.

den In Wirklichkeit sagt dies nichts anderes, als daß die Stromlinien sich nicht ungleichmäßig über die Oberfläche verteilen können

Hierdurch ergibt sich nun der Unterschied zwischen den komplexen und einfachen Salzen Bei den komplexen Salzen, die das Metall in Anion enthalten, wirken a, b, c, 1 und 2, dort wird also das Metall am leichtesten gleichförmig ausfallen Bei komplexen Salzen, die das Metall als Kation enthalten, wirken a, b, 1, 2 und 3, bei einfachen Salzen a, 1, 2 und 3, bei diesen wird also am leichtesten ungleiche Abscheidung vorkommen Ist die Stromdichte so klein, daß die Diffusion Zeit genug hat, Verarmungen auszugleichen, so liegt kein Grund mehr vor, daß die Stromlinien sich nicht die höchsten Stellen aussuchen Das Metall gibt große Kristalle Ist die Stromdichte dagegen zu groß, so daß die Konzentration der Metallionen an der Kathode einen Wert unterschreitet, welcher das Entladungspotential des Metalls dem des Wasserstoffs gleich macht, so bekommt man ein kristallinisches durch Mitabscheidung von Wasserstoff locker gemachtes Metall, d h Schwamm, besonders leicht bei solchen Metallen, die sich mit Wasserstoff leicht legieren

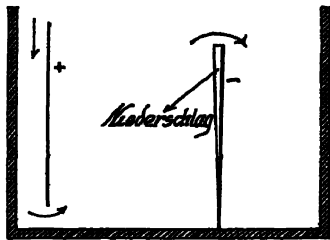


Fig 7

Hier sei einschaltend bemerkt, daß der Schwammbildung sehr häufig auch ganz andere Ursachen zugrunde liegen, worauf bei den einzelnen Metallen, die besonders zur Schwammbildung neigen, hingewiesen wird

Die Verarmung an Metallionen an der Kathode wird durch Bewegung behoben und zwar wird entweder der Elektrolyt oder die Ware bewegt Beide Methoden führen zum Ziel Durch eine einseitige Bewegung können allerdings auch ungleichmäßige Metallüberzüge, besonders bei Verwendung hoher Stromdichten, erzielt werden, indem die Stromlinien aus ihrer Richtung abgelenkt werden im Sinne der Stromungsrichtung Diese Abweichung ist abhängig von der Stromungsgeschwindigkeit und der Stromdichte. Hat man einen Elektrolysebehälter, in dem die Elektroden wie in obenstehender Fig 7 angegeben, eingebaut sind, und ist die Stromungsrichtung, wie die Pfeile andeuten, so verschiebt sich der Stromlinienverlauf auf der Kathode, wie es die Figur zeigt In einem konkreten Fall, wo die Stromungsgeschwindigkeit ein

Liter pro Minute, die Stromdichte 5 Ampere pro qdcm betrug war die Kupferauflage an der bezeichneten Stelle gerade ein Drittel der bei b. Daraus geht hervor, daß die Bewegung der Kathoden, wo möglich, vorzuziehen ist, da hierdurch ein gleichmäßigeres Plattieren in den meisten Fällen wohl eintritt. Die Bewegung des Bades erlaubt auch die Verwendung höherer Stromdichten, weil durch dauernd erhaltene gleiche Metallionenkonzentration an der Kathode die Ausscheidung pulverischer Niederschläge vermieden wird.

Die elektrolytische Abscheidung der Metalle muß man als einen Kristallisationsprozeß betrachten. Bei einem solchen können die einzelnen sich abscheidenden Kristalle in der mannigfachsten Weise aneinander lagern. Dadurch wird die verschiedenartige Form bedingt, in welcher die elektrolytischen Metallniederschläge auftreten. Die Struktur des Niederschlags kann dicht und gleichmäßig sein wie beim Nickel, so daß man auf der Kathode einen glänzenden Überzug erhält, oder aber die Kristalle bilden einen feinkörnigen dichten und gleichmäßigen Überzug wie beim Blei und Kupfer, wieder andere scheiden sich in größeren Kristallen ab, die auf der Kathode nicht mehr dicht verwachsen, sondern welche, von ihr getrennt, wie ein Gewebe aussehen, wie Cadmium, Blei und Zinn aus gewissen Lösungen. Aus solchen Lösungen erhält man dann meist jene schonen lanzettförmigen, der Anode zustrebenden Kristalle, wie sie besonders von Blei bekannt sind. Schließlich können die Metalle auch in mikrokristallinischer Form abgeschieden, auf der Kathode schwammförmig aufsitzend und oft durch Gasentwicklung losgerissen auf der Lösung schwimmend, beobachtet werden.

Bancroft schließt nach Analogie des Kristallisationsprozesses eines Salzes aus seiner Lösung, daß kleine Stromdichten und hohe Temperatur das Metall grobkörnig machen. Hohe Stromdichten ohne Rührung verursacht aber oft schlechte Niederschläge, einmal, weil die Verarmungserscheinungen bei hohen Stromdichten sich viel mehr bemerkbar machen wie bei niederen, und dann auch, weil Wasserstoffentwicklung damit verbunden ist. Ferner andeutet sich die sogenannte kritische Stromdichte (oberhalb deren der Niederschlag schwammig wird) mit der Größe der Zelle und der Elektrodenentfernung. Wenn man eine Kupfer-, Zink- oder Nickelkathode genügend schnell rotieren läßt, kann man wahrscheinlich bei keiner Stromdichte schlechte Niederschläge erhalten.

Diese Ansicht von Bancroft dürfte jedoch nicht zutreffend sein, da die Nickelabscheidung außer von der Stromdichte auch noch von anderen Faktoren abhängt, die sich durch hohe Stromdichte und Rührung nicht allein beseitigen lassen

Hier spielt auch die Temperatur eine entscheidende Rolle, deren Einfluß bei der Metallabscheidung ein komplizierter ist, denn sie befördert die Hydrolyse und somit die Aziditätsänderung. Nach Bancroft superponiert sich letztere den direkten Temperatureinfluß und kann ihn verringern, ja sogar aufheben. So fand Snowdon, daß der Niederschlag aus einer sauren Kupfersulfatlösung mit wachsender Temperatur grobkorniger wird, dasselbe ergab sich bei einer stark sauren Zinkvitriollösung und in einem Bleibad. Bei Nickel aus Ammoniumsulfatlösung verschwindet der Temperatureffekt. Bei einer schwach sauren Zinkvitriollösung dagegen ist der Niederschlag bei 20° am grobkörnigsten, bei 70° feiner, aber bei 40° am feinsten.

Durch Steigerung der Temperatur über ihre gewöhnlich in unserer Umgebung herrschenden Beträge kann die elektrolytische Metallabscheidung erheblich beeinflusst werden, und zwar hat man hierbei meist eine Verbesserung der Form elektrolytischer Metallniederschläge angestrebt. Man darf diese Einflüsse der Temperatursteigerung jedenfalls zum Teil darauf zurückführen, daß sie die Geschwindigkeit sehr erhöht, mit welcher die an der Kathode notwendig eintretenden Verarmungserscheinungen durch Diffusion wieder ausgeglichen werden. Es dürfte aber diese Begünstigung der Diffusionsvorgänge nicht das einzige Moment sein, durch welches gesteigerte Temperatur auf die elektrolytische Metallabscheidung einwirkt, sondern es hat sich gezeigt, daß besonders bei der Abscheidung gewisser Metalle aus komplexem Anion durch die Steigerung der Temperatur eine Verminderung der Reaktionswiderstände, welche sich der Metallabscheidung widersetzen, eintritt. Das gleiche gilt auch bei der elektrolytischen Metallabscheidung aus komplexen Kationen. Sehr häufig wirkt die Temperatursteigerung veredelnd auf das Abscheidungspotential eines Metalles, wodurch die Stromausbeute der Metallabscheidung bei höher werdender Temperatur sich erhöht. Beim Nickel und Eisen wird durch die Erhöhung der Temperatur die Mitabscheidung des Wasserstoffs wesentlich herabgesetzt, wobei nicht nur eine Erhöhung der Stromausbeute erreicht wird, sondern auch die Neigung des Abblätterns mehr und mehr zurücktritt ¹

1) Förster, Zeitschr. f. Elektroch. V, 508

Von sehr erheblichem Einfluß auf die Metallfällung ist die Wertigkeitsstufe, in der das Metall in der Lösung vorhanden ist. Vom Blei ist bekannt, daß dieses sich als festes, dichtes Metall abscheiden läßt, wenn ein Elektrolyt zur Anwendung kommt, in dem Blei nur zweiwertig auftreten kann. Sind in einem Elektrolyten neben Pb²⁺ Ionen auch Pb⁴⁺ Ionen vorhanden, so fällt es kristallinisch oder schwammig aus. Das gleiche gilt auch für Zinn. Durch neuere Forschungen ist es wahrscheinlich gemacht, daß die physikalische Beschaffenheit des Elektrolyteisens durch die Anwesenheit von Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen im Elektrolyten, aus dem es gefällt wird, wesentlich beeinflusst wird, und daß nicht allein der Wasserstoffgehalt des Eisens die Natur des Niederschlags bedingt.

Sehr häufig macht sich auch die Gegenwart von fremden Metallen bei der Metallfällung nach irgend welcher Seite hin bemerkbar. So ist bekannt, daß aus Nickelbädern, welche durch Eisen verunreinigt sind, sprodes Nickel abgeschieden wird, oder aus Zinkbädern, die geringe Mengen Eisen oder Mangan enthalten, schwammiges Zink ausfällt.

Betts¹ hat beobachtet, daß, wenn man geringe Mengen Gelatine dem kieselfluorwasserstoffsäuren Bleibad zusetzt, die an den Elektrodenrändern auftretenden Verastelungen unterdrückt werden können. Die gleiche Erscheinung konnten Müller und Bahntje² beim Zusatz von Eiweiß, Gummi und Gelatine wahrnehmen. Nußbaum³ hat gefunden, daß durch Zusatz von Pflanzenschleim, Leinsamen oder anderen tierischen und pflanzlichen kolloidalen Substanzen — auch anorganische Kolloide können in Betracht kommen — zum Elektrolyten Bedingungen geschaffen werden, welche die Ausscheidung von nadelförmigen, spießigen oder kristallinischen Niederschlägen nicht zulassen, sondern bewirken, daß das Metall völlig gleichmäßig dicht und zusammenhängend abgeschieden wird. Es ist bekannt, daß ein Zusatz von Aluminiumsulfat zu Zinkbädern das Aussehen des Zinkniederschlags in günstigem Sinne beeinflusst. Da das Aluminiumsulfat in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten ist, in Schwefelsäure und kolloidales Aluminiumhydroxyd, so ist die Wirkung des Aluminiumsulfats eine reine Kolloidwirkung. Dasselbe gilt auch für die Kupferfällung unter Zusatz von Aluminiumsulfat. Häufig kommt es vor, daß in

1) Electroch Ind 1, 407

2) Zetschr f Electroch XII, 317 ff

3) A.P. 832024

Metallniederschlagen Teile des Kolloids mit hineingerissen werden und so konnte Senn in Blei organische Bestandteile nachweisen. Auf die gleiche Art erklärt sich auch das Vorkommen des Aluminiums bezw. Aluminiumhydroxyds in Zinkniederschlagen.

Auch der Gehalt des explosiven Antimons an Antimonylchlorid wird durch die gleiche Ursache zu erklären sein. Hat man eine Lösung von Antimontrichlorid, so ist diese hydrolytisch gespalten, in Antimonylchlorid und Salzsäure. Ist Antimonylchlorid kolloidal gelöst, so wandert es als voraussichtlich positives Kolloid an die Kathode und kommt dort neben Antimon zur Abscheidung. Auf das Vorhandensein einer kolloidalen Substanz läßt schon die Tatsache schließen, daß explosives Antimon nach Neumann stets glanzend abgeschieden wird, während Antimon sonst matt und grau aus seinen wässerigen Lösungen fällt.

Für die Technik von besonderer Wichtigkeit ist die Haftintensität des elektrolytisch niedergeschlagenen Metalls auf der Grundfläche. Der Ansicht, daß das Festhaften eines Metallniederschlags auf der Unterlage nur durch Legierung der beiden Metalle an der Grenzfläche bedingt sei, wird von Praktikern nicht immer beigestimmt. Eine so innige Durchdringung des Grundmetalls von dem niedergeschlagenen, daß eine Trennung beider schwer oder unmöglich ist, wird wohl selten zu beobachten sein, als eines der wenigen Beispiele dürfte das von Zinn auf Blei angeführt sein. Man hat vielmehr erkannt, daß man es in den meisten Fällen mit Adhäsion zu tun hat. Besonders Burgess hat die Adhäsion des Elektrolytzinks an Eisenplatten bestimmt und gefunden, daß sie nahezu das Doppelte des heiß aufgetragenen Zinks beträgt, nämlich ca. 33 kg pro qcm. Insbesondere konnte er bei beiden Arten der Metallplattierung keine Legierung der in Rede stehenden Metalle beobachten. Nach Burgess und Hambuechen soll jedoch die mikroskopische Untersuchung gewisser Niederschläge für die Legierung sprechen. Auch Forster vertritt diesen Standpunkt, indem er darauf hinweist, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur Metalle sich zu legieren vermögen. Gold und Blei vereinigen sich unter gegenseitiger Durchdringung ebenso wie Eisen und Nickel schon bei Berührung unter gelindem Druck auf das innigste und bei dauerndem Druck kann nach Roberts-Austen Gold durch ein dickes Bleistück allmählich hindurch diffundieren, ein dünn mit Kupfer überzogenes Zinkstück wird nach einiger Zeit wieder weiß, indem das Kupfer in das Innere des Zinks dringt, das gleiche gilt übrigens auch für verzinntes Blei. Forster be-

trachtet das Auftreten von Legierungen als Vorbedingung für das Festhaften galvanischer Niederschläge auf ihre Unterlagen und führt an, daß man das geringe Haften von Nickelniederschlägen auf Zink z. B. durch eine vorherige Verkupferung oder Vermessung vermeiden kann, weil das Kupfer sich mit diesen beiden Metallen leicht legiert. Diese Anschauung wird nicht allgemein geteilt und es mag hier bemerkt werden, daß man Zinkbleche oder Zinkguß in der Galvanotechnik deshalb vor der Vernicklung meist verkupfert, weil das Zink infolge seines hohen Losungsdrucks das Bestreben hat, Zinkionen in den Elektrolyten zu senden. Durch Auflösung von Zink wird aber das Nickelbad unbrauchbar, weil das Nickel sich aus einem solchen Bad nicht mehr weiß und mit metallischem Aussehen, sondern schwarz, streifig und schwammig abscheidet. Die vorherige Verkupferung oder Vermessung hat nur den Zweck, die Losung des Zinks zu unterdrücken.

Man kann auch bei starkem Strom von ca. 5—6 Volt auf Zink aus geeigneten Bädern einen festhaftenden polierfähigen Niederschlag herstellen, dagegen mag zugegeben werden, daß bei der Versilberung oder Vergoldung die Fähigkeit des Kupfers zur Bildung von Legierungen auf die Haftintensität von günstigem Einfluß ist. Man unterstützt und befördert die Bildung einer Legierung beim Versilbern durch vorhergehendes Verquicken, d. h. durch Erzeugung einer Quecksilberkupferlegierung durch Eintauchen in eine Lösung von Cyanquecksilberkalium.

Burgess und Hambuechen halten die Legierung ebenfalls nicht für eine allgemeine Erscheinung, weil nämlich viele Fälle guten Adhärenzens bekannt sind, wo eine solche sich nicht nachweisen läßt, und ferner werden manche Niederschläge mit der Zeit loser, während das Haften im Gegenteil immer fester werden mußte, wenn wirklich eine Legierung vorlag, die ja immer weiter fortschreiten mußte. Einleuchtender ist es, daß die rein physikalische Kohäsion zweier Metallpartikelchen, die miteinander in Berührung kommen, der ausschlaggebende Faktor ist. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, für eine möglichst große Kontaktfläche zu sorgen, und so ist es auch zu erklären, daß an rauen Oberflächen, die doch eine größere wirksame Fläche darstellen als glatte, ein Metalniederschlag fester haftet als an anderen. Auch die Natur des Elektrolyten spielt hierbei eine wichtige Rolle, da eine an der zu überziehenden Fläche gut adhärierende Lösung natürlich in alle Poren und Spalten eindringt und dort einen Niederschlag bilden kann, während im anderen Fall der Niederschlag

diese Hohlungen überbrückt und daher nicht so gut haftet. Die Molekularattraktion zwischen Metall und Lösung kann auch durch Zufügung gewisser löslicher Substanzen erhöht werden. Wenn man z. B. Aluminium in eine Kupferchloridlösung taucht, so ist der so erhaltene Niederschlag sehr wenig adhärierend, nimmt man aber eine alkoholische Lösung derselben Kupferverbindung, so bekommt man einen sehr festen Überzug. Was die Zähigkeit der elektrolytischen Metallniederschläge anlangt, so liegen Untersuchungen von Cowper Coles und Burgess bei Zinkniederschlägen vor. Sie haben festgestellt, daß zinkplattierte Eisenbleche sich bis zu $\frac{1}{4}$ ihrer ursprünglichen Stärke auswalzen ließen, ohne daß der Zinkniederschlag seinen Zusammenhang verlor.

Über Kolloidwirkung bei der Metallfällung.

Der Umstand, daß elektrolytische Metallniederschläge meist matt aus dem Bade kommen, hat die Forscher frühzeitig angeregt, Mittel zu finden, die ein glänzendes Aussehen der Niederschläge bewirken, um eine Nachbearbeitung durch Kratzen und Polieren zu umgehen.

Wohl der erste, der ein derartiges Mittel anwandte, war Milward bei Elkington, der den Silberbädern Schwefelkohlenstoff zusetzte und zwar wurde nach Weiß¹ in dem Elkingtonschen Etablissement eine Lösung von

450 g Kaliumcyanid,
70 „ Silbercyanid,
45 „ Schwefelkohlenstoff,
4,5 l Wasser

benutzt. Die Lösung mußte durchgeschüttelt werden, um den Schwefelkohlenstoff in Lösung zu bringen. Beim Gebrauch wurde diesem Silberbad täglich 0,1 g Schwefelkohlenstoff zugefügt. Nach demselben Autor² erhält man glänzende Silberniederschläge, wenn man eine Lösung von Jod in Guttapercha, in Chloroform oder anderen Kohlenwasserstoffen dem Silberbad hinzufügt.

v. Hubel³ tat des Zusatzes von Gelatine zu Kupfersulfatlösungen im Jahre 1886 Erwähnung, wobei er sagt, daß eine mit 0,1 % Gelatine versetzte Kupferlösung einen Niederschlag von

1) Galvanoplastik 153

2) Ebenda 154

3) Mitteilungen des k. und k. militärgeographischen Instituts 6, S. 51,

schwarzbrauner Farbe und derartiger Sprode und Zerbrechlichkeit gibt, daß er sich von seiner Unterlage nicht trennen läßt. Ferner beobachtete er, daß bei dem Vorhandensein von Benzol, besonders aber von Terpentinol, zwar tadellos aussehende, aber stets bruchige Metallniederschläge erzielt werden. Eine ähnliche Beobachtung machte Forster¹ bei der Herstellung von Kupferblechen, wobei zufällig Kautschuk in den Elektrolyten von den damit bestrichenen Aufhängebugel der Kathode gelangte. Das Kupfer war glänzend und von erheblich feinerer Struktur als das sonst gewonnene, zumal bei 60° wurde ein völlig glatter, prachtvoll samtartig aussehender Kupferniederschlag erhalten. Dieser Niederschlag enthielt kohlenstoffhaltige Produkte in Spuren, wovon der beim Erhitzen des Kupfers auftretende Geruch zeugt.

Nach dem englischen Patent Nr 19344 vom 27. November 1890 soll durch Zusatz von 1—2 g pro Liter Gelatine, Gummi, Dextrin oder ähnlichen Stoffen die Qualität des Niederschlags verbessert werden.

Hier durfte auch die Beobachtung Glasers² erwähnt werden, daß sich bessere Bleiniederschläge bei Gegenwart von Hydrochinon oder Pyrogallussäure erhalten lassen.

Ein allgemeineres Interesse hat der Zusatz von Kolloiden zu Elektrolyten erweckt, als Betts³ zeigte, daß sich in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung die Auswüchse des Bleies unterdrücken lassen, wenn man dem Elektrolyten geringe Menge Gelatine zusetzt.

Senn⁴ bestätigte diesen Befund nicht nur, sondern konnte das gleiche Verhalten auch bei Cadmiumlösungen beobachten.

Snowdon⁵ fand, daß sich Silber aus Silbernitrat bei Zusatz von Gelatine nicht kristallinisch, sondern amorph abscheiden läßt.

Müller und Bahntje⁶ haben die Wirkung organischer Kolloide auf die elektrolytische Kupferabscheidung genauer untersucht und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt:

1. Bis zu einem gewissen Gehalt des Elektrolyten an Kolloiden vermag deren Gegenwart den Niederschlag zu verbessern. Übersteigt der Gehalt ein gewisses Maximum, so wird der Niederschlag schwarz, schwammig und sehr sprode.

1) Zeitschr. f. Elektroch. V, 512

2) Glaser, Zeitschr. f. Elektroch. VII,

3) Electroch. Ind. I, 407

4) Zeitschr. f. Elektroch. II, 229

5) Chem. Zentralblatt 1905, 106

6) Zeitschr. f. Elektroch. 12, 317 ff.

- 2 Von wesentlichem Einfluß erwies sich die Stromdichte Mit dem Ansteigen derselben erhält man mehr homogene prächtige Kupferniederschläge
- 3 Die Wirkung des Kolloids ist von dessen Natur beeinflusst So nahm in der Reihenfolge Gelatine-Eiweiß-Gummi-Stärke der Niederschlag von stark glanzendem zum matten amorphen Aussehen ab
- 4 Wichtig ist für die vorgenannten untersuchten Kolloide, daß der Elektrolyt sauer ist Bei Gummi und Stärke ist ein höherer Säuregehalt als bei Gelatine und Eiweiß nötig, wenn eine Einwirkung auf den Metallniederschlag erhalten werden soll

Über die Wirkung der Kolloide nehmen Muller und Bahntje an, daß das Metall, wenn ihm an der Kathode seine Ladung genommen wird, zunächst in kolloidalem Zustand auftritt und durch das organische Schutzkolloid in diesem erhalten wird. Es ist dann wahrscheinlich, daß der Strom das komplexe Kolloid elektroendosmotisch auf die Kathode preßt Da die Metallkolloide bekanntlich negative Kolloide (d h zur Anode wandernd) sind, so schließen die genannten Autoren, daß die organischen Kolloide die kolloidalen Metallteilchen gewissermaßen umhüllen und ihnen ihre Wanderungsrichtung aufzwingen

Dazu ist vor allen Dingen nötig, daß die in der Lösung vorhandenen Kolloide nach der Kathode wandern Muller und Bahntje haben durch Versuche festgestellt, daß die oben genannten Kolloide in saurer Lösung tatsächlich als positive Kolloide wirken, während ja vom Eiweiß bekannt war, daß es in alkalischer Lösung negatives Kolloid ist Neben der Abscheidung von Metallen auf der Kathode werden auch organische Bestandteile in dem Metallniederschlag eingeschlossen Dies konnte bereits Senn nachweisen, und die mehrmals schon genannten Autoren Muller und Bahntje haben gefunden, daß deren Menge bis zu 2,8 % betrug

Nach Bancroft „ruft der Zusatz von Leim oder ähnlichen Stoffen das Bestreben nach kolloidaler Ausscheidung hervor, wodurch die Größe der Metallkristalle verkleinert werden muß“

Die Annahme, daß die Metalle erst in den kolloidalen Zustand übergehen, fände eine Stütze in der von Ostwald aufgestellten Regel, wonach ein von selbst verlaufender chemischer Vorgang zunächst unter möglichst geringem Austritt von Energie stets zur nächstliegenden Reaktionsstufe zu führen sucht Diese aber ist oft ein recht unbeständiges, ein metastabiles System, und

geht sehr leicht von selbst — oft wieder stufenweise — in das stabile System unter weiterem Austritt von Energie über

Bei der Elektrolyse verdünnter Metallsalzlösungen sind kolloidale Lösungen nach Forster aber noch nicht beobachtet worden, und die Abscheidung von kristallinen Niederschlägen aus Lösungen ohne Kolloidzusatz dürfte die Annahme des kolloidalen Zustandes vor der Metallabscheidung nicht gerade stützen, wenn man nicht eine unendlich kleine Uebergangszeit annehmen will

Nußbaum¹, der ein Patent auf die Herstellung dichter, gleichmäßiger Niederschläge durch Zusatz von Kolloiden nahm, gibt als Ursache der knospigen Auswuchse bei der Metallabscheidung an, daß der Ort der Entladung der Metallionen verschieden ist von jenem der Abscheidung, so daß nach der Entladung der Metallionen die Abscheidung nicht sofort folgt, sondern für kurze Zeit eine unbeständige intermediäre Form in Lösung bestehen bleibt, aus welcher Metallniederschläge erst hier und da entstehen, wo die Bedingungen zu ihrer Abscheidung günstig sind, so z. B. wo Kristalle bereits vorhanden sind, welche auf Kosten der benachbarten Teile der Kathode größer wachsen, wobei sie die Form von Nadeln, Blättern usw. annehmen

Es ist gleichgültig, ob diese unbeständige Form eine sehr unbeständige niedrige Oxydationsstufe des fraglichen Metalls ist, oder ob, was eine zweite mögliche Art der unbeständigen Form ist, das Metall in den kolloidalen Zustand übergeht. Für die Annahme der intermediären Bildung einer niederen Oxydationsstufe spricht u. a. der Umstand, daß von denjenigen Metallen, welche besonders zur Bildung kristallinischer Formen bei der elektrolytischen Abscheidung neigen, in der Tat sehr unbeständige niedere Oxydationsstufen bekannt sind, welche unter passenden Bedingungen leicht in eine höhere Oxydationsstufe und in das Metall zerfallen. Im Verfolg vorstehender Betrachtungen ist es wahrscheinlich, daß, wenn Bedingungen im Elektrolyten geschaffen werden, welche die Ortsänderung der unbeständigen intermediären Form vor der Abscheidung als festes Metall beschränken oder verhindern, auch die Bildung von Auswüchsen unterdrückt wird.

Dies kann erreicht werden, wenn man die Beweglichkeit des Elektrolyten in der der Kathode benachbarten Zone vermindert. Als ein Mittel zur Erreichung dieses Zweckes wurde der Zusatz von Pflanzenschleim oder kolloidalen Substanzen zum Elektrolyten

¹) A. P. 832024.

gefunden, jedoch kommen für den oben genannten Zweck nur diejenigen Kolloide in betracht, welche zur Kathode wandern, und ihr gunstiger Einfluß bei der Verhinderung der Kristallbildungen wird dadurch hervorgerufen, daß sie eine intermediäre kolloidale Schicht an denjenigen Kathodenstellen bilden, wo Kristallpunkte zu wachsen versuchen, hervorgerufen durch örtliche Schichtung bei der Metallabscheidung, welche an denjenigen Stellen einen stärkeren Strom verursachen, dessen Ergebnis eine vermehrte Wanderung der Kolloide an diesen Stellen ist. Die kolloidale Schicht wirkt wie ein Diaphragma, indem es die Diffusion und Zirkulation hemmt. Im Verlauf der Elektrolyse wechseln diese Abscheidungscentren von Ort zu Ort, so daß der Vorgang als ein fluktuierendes Diaphragma auf der Kathode angesehen werden mag.

In vielen Fällen hat sich gezeigt, daß ein verhältnismaäßig sehr geringer Zusatz von Kolloiden genügt, um die beabsichtigte günstige Wirkung hervorzurufen. Als besonders wirksam haben sich Samenklebstoffe (z. B. Leinsamen), Wurzeln oder Knollenklebstoffe (Salep), vegetabilische Gummis, glutinöse Pflanzensäfte, Albuminosen und ihre hydrolytischen und Umwandlungsprodukte tierischen wie pflanzlichen Ursprungs (Glutin, Contrin, Muzin usw.) erwiesen. Auch anorganische Kolloide können in einzelnen Fällen mit Vorteil benutzt werden.

Die Patentansprüche gehen dahin:

1. Verfahren zur Erzeugung elektrolytischer Metallniederschläge in dichter kohärenter Form, welches darin besteht, daß man dem Elektrolyten eine kolloidale Substanz zusetzt, welche die Eigenschaft hat, zur Kathode zu wandern, wenn man den Elektrolyten der Elektrolyse unterwirft.

2. Verfahren zur Erzeugung elektrolytischer Metallniederschläge in dichter kohärenter Form, welches darin besteht, daß man auf der Kathode während der Elektrolyse eine kolloidale Schicht erzeugt, welche als Diaphragma wirkt, wesentlich nach und für den beschriebenen Zweck.

3. Verfahren zur Erzeugung elektrolytischer Metallniederschläge, darin bestehend, daß dem Elektrolyten eine geringe Menge einer kolloidalen Substanz zugefügt wird, welche sich dadurch kennzeichnet, daß sie bei der Elektrolyse zur Kathode wandert.

4. Verfahren zur Erzeugung elektrolytischer Metallniederschläge aus Lösungen, welche die Tendenz haben, Kristalle abzuscheiden, zu den besagten Lösungen werden kolloidale Substanzen, welche die Eigenschaft haben, zur Kathode zu wandern, vor der

Elektrolyse zugesetzt und solche Lösungen der Elektrolyse unterworfen

5 Verfahren zur Erzeugung elektrolytischer Metallniederschläge von gleichmäßiger, kohärenter und dichter Form, darin bestehend, daß eine fluktuierende kolloidale Schicht, welche wie ein Diaphragma auf der Kathodenoberfläche wirkt, elektrolytisch, wie beschrieben, erzeugt wird

6 Verfahren zur Erzielung elektrolytischer Metallniederschläge von gleichmäßiger, kohärenter und dichter Form, darin bestehend, daß während der Elektrolyse eine kolloidale Schicht erzeugt wird, welche wie ein Diaphragma auf denjenigen Stellen auf der Kathode wirkt, wo die Stromstärke über jene an anderen Stellen auf der Kathode zu wachsen versucht

Der Gedanke des Diaphragmas aus albuminoidischen oder ähnlichen organischen Stoffen findet sich in anderer Form in dem D R P 150841 von Marcel Perreux Lloyd. Man benutzt nach diesem Erfinder ein Diaphragma, das mit vollkommen unlöslich gemachten albuminoidischen oder ähnlichen organischen Stoffen durchsetzt ist. Sehr wichtig ist hierbei das vollkommene Unlöslichmachen, damit keine Spur von Eiweiß oder Leim beim Durchgang des elektrischen Stromes in Lösung geht, da sonst nach dem Erfinder die kathodischen Metallniederschläge sehr spröde werden. Dieses Diaphragma soll den Badwiderstand nicht erhöhen, und die unter Verwendung eines solchen Diaphragmas erhaltenen Metallniederschläge sollen besonders zah sein, so daß sich beispielsweise Kupferblech auf die zehnfache Länge auswalzen läßt.

Der Patentanspruch geht dahin:

Verfahren zur Erzeugung unmittelbar bearbeitungsfähiger elektrolytischer Metallniederschläge von beliebiger Stärke unter Anwendung eines Diaphragmas, dadurch gekennzeichnet, daß ein Diaphragma mit einem Gehalt an vollkommen unlöslich gemachten albuminoidischen oder ähnlichen organischen Stoffen benutzt wird.

Wenngleich der Erfinder behauptet, daß die organischen Stoffe in der Lösung nicht nachzuweisen sind, so ist doch wahrscheinlich, daß mit der Zeit sehr geringe Mengen, und solche sind ja nach den Versuchen von Muller und Bahntje nur nötig, in Lösung gehen und die günstige Wirkung verursachen. Die peinliche Vorbereitung des Unlöslichmachens ist deshalb nötig, weil der Erfinder ebenfalls gefunden, daß größere Mengen gelöster Gelatine und Eiweiß den Niederschlag brüchig und spröde machen.

Ein organisches Diaphragma auf der Kathode selbst zur Herstellung gleichmäßiger elektrolytischer Niederschläge will Dumoulin nach dem D R P 84834 erzeugen, dadurch gekennzeichnet, daß isolierende Stoffe während der Fällung derart auf die Kathode aufgebracht werden, daß nur die hervortretenden Teile des Metallniederschlags einen Überzug von dem isolierenden Stoff erhalten, was seitens dieser hervortretenden Teile ähnlich wie die Aufnahme der Druckfarbe durch die Drucklettern geschehen kann, wobei alsdann diese isolierende Masse in dem Bade oxydiert bzw die Vorrichtungen zum Abgeben der isolierenden Stoffe selbst entfernt werden können, sobald die hervortretenden Teile verschwunden und mit der Gesamtoberfläche der Kathode gleich geworden sind und demgemäß nicht mehr bei dem Vorbeiführen der isolierenden bzw die Elektrolyse verzögernden Stoffe durch letztere isoliert werden

Ein weiteres Eingehen auf dieses gänzlich unbrauchbare Verfahren erubrigt sich

Eine andere als die bisher erwähnte Art von organischen Kolloiden wendet Classen nach dem D R P. 183972 an, um glänzende Metallüberzüge zu erhalten Nach dem Erfinder setzt man einem elektrolytischen Bad eine gewisse Menge von Glycosiden oder Phloroglycosiden, Phlorogluciden oder dergleichen oder stickstoffhaltige Glycosiden oder deren Abkommlinge zu, oder man benutzt anstatt dieser Substanzen Extrakte von Pflanzen oder Rinden (z B Althaa-, Panama-, Süßholzwurzel usw), welche die genannten Substanzen oder eine derselben enthalten Das glänzende Metall soll so vollkommen haften, daß beispielsweise verzinkte Eisenplatten beliebig gebogen werden können, ohne daß das Zink abspringt Als Beispiel wird folgendes Zinkbad angegeben

100 l Wasser,
20 kg Zinkvitriol,
4 „ Natriumsulfat, kristallisiert,
1 „ Zinkchlorid,
0,5 „ Borsäure

Dieser Lösung fügt man den Extrakt von 5 kg Süßholzwurzel hinzu Geht man zur Bereitung des Bades von der Süßholzwurzel selbst aus, so kocht man 5 kg Wurzel dreimal mit je 40 l Wasser aus und vereinigt die Extrakte Das spezifische Gewicht dieser Lösung beträgt durchschnittlich 1,005, der Gehalt an festem Extrakt ist etwa 1,5 % Zur Bereitung des Bades lost man die angegebenen

Ingredienzien unter Erhitzen in der Losung der Sußholzwurzel auf, kocht, laßt erkalten und filtriert Das Filtrat bringt man durch Zufügen von Wasser auf 100 l

Bei Anwendung von Glycyrrhizin ammoniacale solub beispielsweise fügt man zu 100 l des Bades 300—400 g der genannten Verbindung hinzu, kocht, laßt erkalten und filtriert

Beansprucht wird

Verfahren zur Erzeugung von glänzenden Metallüberzügen auf anderen Metallen auf galvanischem Wege unter Verwendung eines Zusatzes von organischen Substanzen zum elektrolytischen Bade, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoffe Lösungen von Glycosiden oder Phloroglycosiden, Phlorogluciden oder dergleichen oder von stickstoffhaltigen Glycosiden oder deren Abkömmlinge, oder anstatt dieser Substanzen Extrakte von Pflanzen, Wurzeln oder Rinden (z B Althaa-, Panama-, Sußholzextrakt usw), welche die genannten Substanzen oder eine derselben enthalten, benutzt werden

Hier sei auch des Verfahrens von Meurant, D R P 154492, Erwähnung getan, der zur Erzielung eines dichten Niederschlags aus Zinkbädern Gummiarten zusetzt Dieses Verfahren wird ausführlicher beim Zink behandelt werden

Der Gedanke der Verwendung unorganischer Kolloide zur Erzeugung dichter, gleichmäßiger und glänzender Metallniederschläge, der sich, soweit ersichtlich, zum ersten Male im Patent Nußbaum findet, hat gleichfalls, wenn auch unbewußt, schon früher Anwendung gefunden

Nach dem D R P 47457 von Richard Falk benutzt man zur Erzielung eines guten, starken und gleichmäßigen Zinkniederschlags eine Lösung von Aluminiumchlorid, die man mit metallischem Zink sättigt Bei der Bereitung der Bäder nach diesem Verfahren hat man folgendermaßen vorzugehen

1 Eine erhitzte Lösung von Aluminiumchlorid wird unter beständiger Erneuerung des verdampfenden Wassers mit metallischem Zink gesättigt, welcher Lösung man auch noch Zinkchlorid zusetzen kann Hiernach kann man auch auf 1 kg Aluminiumchlorid etwa 50 g Zinnchlorid zu der soeben erhaltenen Flüssigkeit zusetzen und die Lösung noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde im Sieden erhalten Nach dem Erkalten können diese Lösungen dann benutzt werden

2 Eine erhitzte Lösung von Aluminiumchlorid wird wie oben, aber mit metallischem Zinn anstatt Zink gesättigt Hiernach wird derselben auf 1 kg Aluminiumchlorid 1 kg Zinkchlorid hinzugesetzt

und nach $\frac{1}{2}$ stündigem Aufkochen und darauf folgendem Erkalten ist dieselbe gebrauchsfertig

3 Eine erhitzte Lösung von Aluminiumchlorid wird mit metallischem Magnesium oder Aluminium gesättigt. Hiernach wird derselben auf 1 kg Aluminiumchlorid 1 kg Zinkchlorid zugesetzt, und sobald letzteres gelöst ist, werden auf 1 kg Aluminiumchlorid noch etwa 50 g Zinnchlorid hinzugefügt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Aufkochen und darauf folgendem Erkalten kann die Lösung benutzt werden.

Für diese soeben beschriebenen Bäder verwendet man zweckmäßig eine Anode aus Zink oder eine solche aus einem Teil Zink und zwei Teilen Zinn.

4 Zur Erzeugung eines galvanischen Niederschlags von aluminiumhaltigem Zink kann man sich auch einer in erhitztem Zustande mit metallischem Magnesium gesättigten Aluminiumsulfat-Lösung bedienen. Zu dieser setzt man alsdann auf 1 kg Aluminiumsulfat 1 kg Zinkchlorid hinzu und benutzt sie unter Anwendung einer Zinkanode für den galvanischen Niederschlag nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Aufkochen und darauf folgendem Erkalten.

Nach den Angaben des Erfinders besteht das Produkt des ersten Bades aus einem Aluminium bzw. Aluminium und Zinn enthaltenden Zinkniederschlag, das der beiden folgenden aus einem Aluminium und Zinn enthaltenden, das des letzten Bades aus einem Aluminium enthaltenden Zinkniederschlag. Diese Niederschläge sind hart und daher polierbar. Außerdem aber besitzen sie den Vorzug, namentlich jene aus den drei ersten Bädern, daß sie erheblich weniger der Oxydation ausgesetzt sind als jeder andere Zinküberzug, was durch die Anwesenheit von Zinn und Aluminium erklärt wird. Zur Erzeugung eines galvanischen Niederschlags von Kupfer, Zinn oder Nickel in Verbindung mit Aluminium bedient man sich einer im erhitzten Zustande mit metallischem Magnesium oder Aluminium gesättigten Aluminiumchloridlösung bzw. einer mit metallischem Magnesium gesättigten Aluminiumsulfatlösung und einer aus dem entsprechenden Metall bestehenden Anode. Der hiermit erzeugte Niederschlag besteht wegen seines Gehaltes an Aluminium aus hartem, bronzähnlichem Kupfer oder aus hartem, politurfähigem Zinn oder zahem, weißem Nickel.

Die Patentansprüche lauten

1 Verfahren, galvanische Metallniederschläge — als Niederschläge von Zink, Zinn und Zink, Zinn, Nickel, Kupfer — haltbar und gleichmäßig zu erzeugen, dadurch gekennzeichnet, daß man

mit dem betreffenden Metall unter Benutzung eines basischen Aluminiumsalz enthaltenden, alkalifreien Bades, Aluminium mit niederschlagt, so daß man einen aluminiumhaltigen Metallniederschlag erhält

2 Für die Herstellung des zu dem in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren zu benutzenden Bades die Anwendung von Aluminiumsalzlosungen, welche man mit einem Metall (als Zink, Zinn, Magnesium, Aluminium) mit oder ohne Hilfe des elektrischen Stromes gesättigt und evtl mit einem Salz (als Sulfat, Nitrat, Haloidsalz) des niederzuschlagenden Metalles versetzt hat, zu dem Zweck, ein zur Ausführung des in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens geeignetes, aus einer Lösung von basischem Aluminiumsalz und einem Salz des niederzuschlagenden Metalles bestehendes alkalifreies, galvanisches Bad zu erhalten

3 Bei der Anwendung der durch Anspruch 1 gekennzeichneten Lösung als galvanisches Bad die Benutzung einer Anode aus dem niederzuschlagenden Metall

Nach dem D R P 61845 von Kaselowsky wird die Herstellung des Elektrolyten nach dem D R P 47457 wie folgt abgeändert Man löst auf 100 l Wasser 10 kg Zinksulfat oder 6 kg Chlorzink und setzt dieser Lösung dann 5 kg Trauben-, Starke- oder Kandiszucker und dann 350 g Aluminiumchlorid oder 200 g Aluminiumsulfat zu Dieselbe ist dann zum Gebrauch fertig Als Anode benutzt man eine Zinkplatte

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung eines aluminiumhaltigen Zinkniederschlags, gekennzeichnet dadurch, daß dem durch das Patent Nr 47457 geschützten Bade, auch wenn dasselbe kein basisches, sondern ein neutrales Aluminiumsalz enthält, Trauben-, Starke- oder Kandiszucker zugesetzt wird

Wenngleich in den im vorgehenden beschriebenen Verfahren nirgends die Rede von kolloidalen Lösungen ist, so läßt sich die günstige Wirkung der Aluminiumsalze, die in den erwähnten Patenten beschrieben ist, nur als Kolloidwirkung erklären

Vorausgeschickt sei, daß Langbein in dem nach dem vorgenannten Verfahren erzeugten Metallniederschlag kein Aluminium nachweisen konnte, infolgedessen kann auch die Verbesserung der Niederschläge nicht durch die Gegenwart metallischen Aluminiums im Metallniederschlag bedingt sein

Daß kein Aluminium abgeschieden wird, läßt sich schon aus theoretischen Erwägungen folgern, da der Lösungsdruck des Alu-

miniumions größer ist, als der bei der Elektrolyse an der Kathode herrschende osmotische Druck seiner Ionen und andererseits das Aluminium nicht die Neigung zur Bildung von Legierungen besitzt, wodurch etwa sein Lösungsdruck herabgesetzt wurde, oder der an der Kathode herrschende osmotische Druck seiner Ionen verändert wird. Es bleibt für die auffallende Veränderung der Niederschläge nur die Erklärung, daß kolloidales Aluminiumhydroxyd einen günstigen Einfluß auf die Metallabscheidung ausübt. Nach Abegg¹ sind die Aluminiumsalze sämtlich durch ihre starke Hydrolyse und daherrührende saure Reaktion ausgezeichnet. Ihre Base Aluminiumhydroxyd ist wohl äußerst schwach und sehr schwer löslich, wird aber trotzdem durch die Hydrolyse oft nicht abgeschieden, da sie kolloidal in Lösungen bleibt. Da das kolloidale Aluminiumhydroxyd die Wanderungsrichtung nach der Kathode hat, so liegt kein Grund vor, die günstige Wirkung auf die Niederschläge wo anders zu suchen als in dem Vorhandensein von kolloidalem Aluminiumhydroxyd, das eben wie andere organische positive Kolloide wirkt.

Auf der gleichen Wirkung beruht auch der Zusatz von Aluminiumsulfat zu Kupfervitriollösungen zur Erzielung eines besonders dichten Kupferüberzugs.

Aber nicht allein in sauren Lösungen können Kolloidwirkungen wahrgenommen werden, sondern auch in alkalischen, und zwar seien hier besonders Zinklösungen genannt.

Nach Hantzsch² ist außer in hochkonzentrierten alkalischen Zinklösungen kein Zinkat, sondern meist kolloidales Zinkhydroxyd vorhanden. Da dieses, nach dem Verhalten des analogen Cadmiumhydroxyds geschlossen, als positives Kolloid nach der Kathode wandert, so wird die Abscheidung von weißem, schwach glänzendem Zink auch hier durch die Kolloidwirkung zu erklären sein.

Der Verfasser hat die Wirkung eines Schwefelkohlenstoffzusatzes zu Zinkbädern untersucht und gefunden, daß ein derartiger Zusatz wohl umstände ist, das Aussehen des Zinkniederschlags zu verbessern. Man kann dadurch besonders bei höheren Stromdichten schön matte, wie auch glänzende Niederschläge erzielen. Da aber die Menge des Schwefelkohlenstoffzusatzes ganz wesentlich die Natur des Metallniederschlags auch im ungünstigen Sinne beeinflussen kann, so wurde bei Ausführung der Versuche in der Weise verfahren, daß man einen kleinen Teil eines Zinkbades

1) Handbuch der anorg. Chemie III. 1, S. 70

2) Ztschr. anorg. Chem. 30, 298; 1902

mehrere Stunden mit Schwefelkohlenstoff schüttelte und von dieser Lösung langsam steigend eine gewisse Anzahl ccm, im Maximum etwa 30 ccm pro Liter, dem Bad zusetzte. Darüber hinaus machte der Schwefelkohlenstoffzusatz den Niederschlag außerst bruchig und verlieh ihm sogar ein schwarzes, streifiges, unansehnliches Aussehen.

Sehr gute Resultate erzielte der Verfasser auch dadurch, daß er in Schwefelkohlenstoff erst Schwefel löste, diese Lösung mit einem Teil des Zinkbades schüttelte und eine gewisse Menge dieser Lösung dem Zinkbad zusetzte.

Eine technische Verwendung dieses Verfahrens dürfte jedoch wegen der physiologischen Wirkung des Schwefelkohlenstoffs ausgeschlossen sein.

Die Ergebnisse der oben behandelten Arbeiten lassen sich kurz in folgende Sätze zusammenfassen.

Die Kolloide, die zur Kathode wandern, vermögen die Dichte, Gleichförmigkeit und auch den Glanz der elektrolytischen Metallniederschläge im günstigen Sinne zu beeinflussen. Ihre Wirkung wird bedingt

1 durch ihre Menge. Da sich über die Wirkungsweise der Kolloide auf Grund unserer heutigen Kenntnisse noch nichts sicheres sagen läßt, so kann über das günstigste Mengenverhältnis auch noch keine endgültige Regel aufgestellt werden. Hierüber entscheidet zurzeit allein das Experiment. Es ist eine offene Frage, ob die Kolloidwirkung nur an der Kathode sich äußert, oder ob das Kolloid bereits in der Lösung auf die Metallionen richtend wirkt. Aus diesem Grunde ist noch nicht zu entscheiden, ob die Menge des Kolloids in Beziehung zur Kathodenoberfläche oder zur Menge des Elektrolyten zu bringen ist. In den meisten Fällen wird mit der Größe des Bades auch die Kathodenoberfläche wachsen, weshalb beide Momente sich einander nähern bzw. zusammenfallen können,

2 in qualitativer und quantitativer Hinsicht durch die Reaktion des Elektrolyten. Kolloide können sowohl in alkalischer wie saurer Lösung ihren Einfluß geltend machen.

Vernicklung.

„Das fast silberweiße Aussehen des Nickelniederschlags, die Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung, die Tatsache, durch Schwefeldämpfe nicht wie Silber schwarz zu werden, endlich geringe oder fast gar keine Oxydation bei Einwirkung von Feuchtigkeit, alles

dies erklärt zur Genüge die große Popularität, deren sich die Vernicklung erfreut“, sagt Wahl in einem Vortrag in der Chemical Section des Franklin Instituts in Philadelphia

Dies alles gilt heute noch und die Fortschritte, die seit jener Zeit auf dem Gebiet der galvanischen Vernicklung gemacht wurden, insbesondere die Erkenntnis von den Ursachen fehlerhafter Vernicklung und die Möglichkeit deren Vermeidung, haben die Popularität, um das Wort Wahls zu gebrauchen, noch gesteigert, um so mehr, als die Kosten für die Vernicklung sehr gering sind

Eine der Hauptschwierigkeiten, die sich bei der galvanischen Vernicklung ergeben können, hat bereits Smee¹, der nach Ruoltz² im Jahre 1843 die Abscheidung des Nickels versuchte, erkannt, indem er schreibt „Auch mit Nickel lassen sich die Metalle überziehen unter Anwendung einer Nickelchloridlösung mit Nickel als positivem Pol. Der einfache Batterieprozeß wäre vorzuziehen, doch ist reines Nickel, wenn auch sehr glanzend, leicht geneigt, sich abzulösen“

Forster³ hat gefunden, daß sich die Entstehung des abblatternden, spröden Nickels vermeiden läßt, wenn man die Elektrolyse bei 50—90° C durchführt, wobei man dann ein zahes, glanzendes Nickel in beliebig starken Schichten erhält. Hierbei kann man sich mit gleichem Erfolg der Lösungen von Nickelchlorid wie von Nickelsulfat bedienen

Die Neigung des Abblatterns teilt das Nickel mit anderen elektrolytischen Metallniederschlägen, besonders stark ist sie beim Eisen ausgeprägt, und die Ursache wurde von Lenz⁴ in dem Wasserstoffgehalt des Eisens gefunden. Es lag nun der Gedanke nahe, daß auch beim Nickel eingeschlossener Wasserstoff in ursächlichem Zusammenhang mit dem Abblattern steht

Diese Vermutung sprach in Anlehnung an Forsters Befund über den Einfluß höherer Temperatur Winteler⁵ aus, nachdem Raoult⁶ gezeigt hatte, daß Nickel überhaupt imstande ist, Wasserstoff aufzunehmen¹. Auf die Möglichkeit des Auftretens von Nickelwasserstofflegierungen an der Kathode wies schon Johnson⁷ hin

1) Elements of Electrometallurgy 1843, S 154, 219

2) Berzelius Jahresber XXI, 96, 1841

3) Zeitschr f Elektroch IV, S 160

4) S S 29

5) Zeitschr. f. Elektroch IV, S. 339

6) Compt. rend 69, 826

7) Electroch Ind. I, 212 u 324

Rommle¹ hat aus 0,43 normalen Lösungen (in bezug auf Nickel) von Nickelchlorid oder -sulfat bei einer Azidität von 0,03 bezw 0,3 normal und einer Stromdichte von 1,25 Ampere pro qdcm blanke, hellgraue Nickelniederschläge hergestellt, deren Wasserstoffgehalt bestimmt und gefunden, daß Elektrolytnickel Wasserstoff enthält, dessen Mengen allerdings sehr gering sind. Ferner nimmt der Wasserstoffgehalt mit zunehmender Schichtdicke ab und wird verringert, wenn die Elektrolyse bei höherer Temperatur durchgeführt wird.

Den zahlenmäßigen Beleg gibt folgende Tabelle

Elektrolyt Nickelchloridlösungen

In Stund her- gestellt	An- gewandt g Ni	Daraus ccm Gas	Bei mm Druck	Temp	Zusammensetzung d Gases				% H
					ccm CO ₂	ccm CO	ccm H	Rest	
I Elektrolyt 0,83 normal HCl, Temperatur 18°									
7 ¹ / ₄	12,872	5,5	744	17°	0,0	0,0	5,5	0 0	0,0035
35	68,071	21,8	740	18°	0,2	0,4	20,4	0,7	0,0025
II Elektrolyt 0,3 n HCl, Temperatur 18°									
7	5,6474	5,0	745	18°	0,0	0,0	4,1	0,9	0,0059
17	13,427	7,6	760	16°	0,0	0,2	7,0	0,4	0,0044
III Elektrolyt 0,03 n HCl, Temperatur 75°									
10	39,750	9,1	744	18,8°	1,3	0,0	6,9	0,9	0,0014

Aus Sulfatlösungen ergeben sich annähernd gleiche Verhältnisse. Bemerkenswert ist noch, daß die Azidität des Elektrolyten den Wasserstoffgehalt des Elektrolytnickels beeinflussen kann, und zwar war bei abnehmender Azidität ein zunehmender Wasserstoffgehalt zu verzeichnen.

Je nach den Versuchsbedingungen vermag das Elektrolytnickel maximal das 13,57fache seines Volumens an Wasserstoff aufzunehmen, während der geringst gefundene Gehalt das 4,32fache seines eigenen Volumens betrug.

Das Abblättern des Nickels kann aber nicht auf seinen Wasserstoffgehalt selbst, sondern nur auf die relative Differenz des Wasserstoffs in den ersten und späteren Schichten zurückgeführt werden.

Mit wachsender Azidität der Lösung nimmt, nur wenig entfernt von der Neutralität, Nickel bei gewöhnlicher Temperatur die Eigenschaft an, fest an der Unterlage zu haften, während es bei zu kleiner Azidität abblättert. Diese Verkleinerung der Azidität

1) Über den Wasserstoffgehalt des Elektrolytnickels, Diss. Dresden 1908

an der Kathode kann auch durch erhöhte Stromdichte hervorgerufen werden. Für den Punkt, wo Abscheidung festhaftenden Nickels eintritt, ist daher bei jeder Azidität eine bestimmte Stromdichte und umgekehrt für jede Stromdichte eine bestimmte Azidität maßgebend. Niedere Azidität bei niedriger Stromdichte ist zur Herstellung von festhaftendem Nickel am vorteilhaftesten.

Über 50° erhöhte Temperatur der Lösung ergibt stets festhaftendes Nickel.

Außer der im vorstehenden behandelten Eigenschaft des Abblätterns des Elektrolytnickels sind beim Vernickeln noch andere Erscheinungen zu beachten, die mehr oder weniger auf mechanische Art zu behandeln sind, und die Langbein¹ wie folgt in seinem Handbuch zusammengestellt hat:

1 Die Waren überziehen sich nicht mit Nickel, sondern nehmen mißfarbige, meistens dunkle Töne an. Die Ursache ist darin zu suchen, daß der Strom zu schwach ist, um eine Nickelausscheidung bewirken zu können. Besonders häufig beobachtet man diese Erscheinung beim Vernickeln von Zinkgegenständen, welche blauschwarzhliche Streifen bekommen. Durch stärkeren Strom kann der Uebelstand beseitigt werden.

2 Es erfolgt eine Vernicklung, dieselbe ist aber dunkel oder fleckig marmoriert, auch bei genügend starkem Strom. Der Grund ist entweder darin zu suchen, daß das Bad alkalisch ist, was leicht durch die Reaktion auf Lackmus festgestellt werden kann, oder das Bad ist überkonzentriert, in welchem Falle man eine Kristallabscheidung beobachten wird und die Abhilfe ist durch Verdünnung mit Wasser zu treffen, oder die Nickellösung ist sehr metallarm, was durch Zusatz von Nickelsalz verbessert werden kann. Es muß auch auf das Vorhandensein von Kupfer und Zink in diesem Falle geprüft werden, da auch diese dunkle Töne erzeugen. Ist der Fremdmetallgehalt des Bades nicht bedeutend, so läßt sich durch Arbeiten bei schwachem Strom auf irgend eine Metallfläche der Kupfer- oder Zinkgehalt herausarbeiten, und das Bad wird dann wieder einen weißen Niederschlag geben.

Die Ursache obiger Erscheinung tritt auch bei mangelhafter Entfettung und Dekapierung auf. Sie kann auch durch ungünstige Leitfähigkeit des Bades hervorgerufen werden und muß dann geeignetes Leitsalz zugesetzt werden.

3 Gelblicher Ton der Vernicklung. Der Grund liegt entweder an der Alkalität oder an ungenügender metallischer

1) Handbuch 1903, S. 264

Oberfläche bei Eisenguß oder an ungeeigneter Zusammensetzung des Nickelbades

4 Die Waren werden schnell weiß vernickelt, die Farbe schlägt aber rasch in ein mattes Grauschwarz, besonders an den tiefsten Ecken und Kanten um Die Ursache liegt an zu starkem Strom und ist durch dessen Abstellung oder durch Einhängen größerer Warenflächen die vorgenannte Erscheinung zu vermeiden

5 Die Vernicklung ist weiß, blättert aber leicht ab, wenn man mit dem Fingernagel oder mit der Polierscheibe den Nickelniederschlag bearbeitet Die Ursache liegt entweder an zu starkem Strom oder an zu hohem Sauregehalt des Bades, der sich am einfachsten durch Zusatz von Nickelcarbonat beseitigen läßt oder an ungenügender Entfettung und Dekapierung

6 Die Vernicklung vollzieht sich regelrecht, nur zeigen sich einige bestimmte Stellen unvernickelt Der Grund liegt entweder an der gegenseitigen Berührung der Waren im Bad oder an der Berührung mit fettigen Fingern oder an eingeschlossenen Luftblasen in Hohlungen oder schließlich an der fehlerhaften Anordnung der Anoden

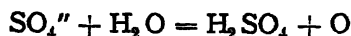
7 Der Niederschlag erscheint mit kleinen Lochern Die Ursache kann teils in der Ablagerung von Staubteilchen auf den Waren, teils an der ungenügenden Entfernung der Gasblaschen von den Waren liegen, was durch Bewegung der Kathode beseitigt werden kann

8 Der Niederschlag vollzieht sich prompt auf den den Anoden zunächst befindlichen Teilen der Waren, tiefere Partien bleiben unvernickelt oder werden schwarz Der Grund liegt an zu geringer Entfernung der Waren von den Anoden, was sich leicht durch Vergrößerung des Abstandes oder bei großen Vertiefungen durch Verwendung einer Handanode beseitigen läßt

Langbein¹ hat darauf hingewiesen, daß die Azidität der Nickelbäder sich nach zwei Richtungen hin verändern kann, nämlich, sie kann bei der Elektrolyse ab- oder zunehmen Die erste Erscheinung ist dadurch zu erklären, daß neben dem Nickel Wasserstoffionen zur Entladung kommen können und aus der Losung verschwinden Ihre Menge ist um so größer, je kleiner die Stromdichte und je höher die Wasserstoffionenkonzentration, das ist die Azidität der Losung, ist Auf diese Weise wird ein anfangs schwachsaurer Elektrolyt neutral und schließlich basisch

1) Handbuch 1903, S 244

Nimmt dagegen die Azidität zu, so ist dies einer Wirkung an der Anode zuzuschreiben. Wird nämlich das an der Anode ankommende SO_4^{--} -Ion auf irgend eine Weise verhindert, Nickelsulfat zu bilden, so wird es entladen und zersetzt das Lösungswasser nach der Formel



Es tritt also Säurebildung ein unter Entwicklung von Sauerstoff.

Das Verhalten, daß das Nickel ganz oder teilweise die Fähigkeit verliert, Ionen in Lösung zu senden, wird als Erscheinung der Passivität bezeichnet.

Den Einfluß verschiedener Arten von Nickel auf die Anoden- und Kathodenpotentiale bestimmte O. W. Brown.¹

Er wandte zu allen Versuchen 0,45 Amperestunden an und gelangte zu folgenden Ergebnissen:

Nickelanode	Stromdichte Amp/qdcm		Abscheidungs- potential ϵ_h in Volt		Stromausbeute	
	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Löslichkeit der Anode in %	Nieder- schlag an d. Kathode in %
Gegossen, glatt	0,44	0,24	— 1,834	+ 0,208	46,29	75,42
„ rauh	0,44	0,24	— 0,44	+ 0,252	91,32	92,06
Gewalzt, blank	0,48	0,48	— 1,889	+ 0,145	8,47	63,27
Elektrolytnickel	0,48	0,48	— 1,883	+ 0,143	12,65	66,61

Leider sind von Brown keine Angaben über Nickelgehalt und Azidität des Elektrolyten angegeben, aber seine Versuche bestätigen doch die alte praktische Erfahrung, daß gegossene Anoden besser löslich sind als gewalzte, denn nur an gegossenen trat nicht das zur anodischen Sauerstoffentwicklung erforderliche Potential ein und blieb die Stromausbeute über 90%.

Langbein² hat durch jahrelange Beobachtungen lange vor Brown festgestellt, daß es durch Verwendung gemischter Anoden, d. h. gegossener und gewalzter, möglich ist, die Azidität der Nickelbäder konstant zu halten. Die Unterschiede zwischen gegossenen und gewalzten Anoden schreibt Brown dem Umstand zu, daß die verschiedene Struktur Anlaß zu größerer Porosität der Oberfläche gibt und dadurch größere aktive Flächen geschaffen werden, und daß Verunreinigungen in der Anode die Löslichkeit unterstützen. Wahrscheinlicher ist die Annahme von J. W. Richards³,

1) Electroch. Ind. I, 487

2) Handbuch 1903, S. 249

3) Electroch. Ind. I, 488

daß die günstige Wirkung der Verunreinigungen der Bildung von Lokalströmen zuzuschreiben ist

Häufig beobachtet man an den Anoden auch einen schwarzen Belag, der nach Pfanhauser¹ aus Nickelhydroxyd besteht. Es bildet sich, wenn an der Anode Nickelsulfat zu Nickelsulfat oxydiert wird. Da letzteres sehr unbeständig ist, so spaltet es sich in neutraler oder besonders leicht in ammoniakalischer Lösung hydrolytisch und bildet eben jenen schwarzen Belag. Ist die Lösung schwefelsauer, so tritt Oxydation in etwas geringerem Maße auf, weil die Schwefelsäure als der am leichtesten dissoziierbare Bestandteil des Elektrolyten die Hauptstromleitung übernimmt.

Zusammensetzung von Nickelbadern

Im vorigen Abschnitt wurde bereits erwähnt, daß Smee nach Ruoltz, der im Jahre 1841 für die elektrolytische Abscheidung Cyandoppelsalze für Kupfer, Zinn, Kobalt und Nickel empfahl, Nickelchloridlösungen elektrolysierte. Im gleichen Jahre wendete Bottcher² Nickelammonsulfat an und Roseleu¹ benutzte 1849 denselben Elektrolyten, um Tafelgeräte gut und stark zu vernickeln. Im Jahre 1869 nahm Isaac Adams in Boston ein Patent (A P 93157) für eine Verbesserung der Vernicklung, in dem er die Verwendung von reinem Nickelammoniumsulfat und Nickelammoniumchlorid in neutraler Lösung zur Elektrolyse empfiehlt.

Edward Weston (A P. 211071/1878) führte die Borsäure in die Galvanostegie ein, weil er fand, daß die Borsäure die Bildung von „Untersalzen“ auf den Gegenständen verhindere, die in Badern schlechter Beschaffenheit gerne entstehen, und daß die Zugabe der Borsäure sowohl in freiem wie gebundenem Zustande die Neigung zur Wasserstoffentwicklung bei der Vernicklungsarbeit vermindere, daher Anwendung gespannterer Ströme bei rascherem Niederschlag gestattet, dann auch den Charakter des Niederschlags verbessere, der weniger spröde und besser haftend sei.

Es ist dies eine Beobachtung, die sich mit den neueren wissenschaftlichen Erfahrungen, die einleitend angegeben wurden, vollkommen deckt.

1880 ließ sich Powell ein Nickelbad patentieren (A P. 228380), daß aus pyrophosphorsaurem Natron, Nickolphosphat, Natriummonosulfat, zitronensaurem Nickel und Ammoniak bestand.

1) Diss. Gießen 1900

2) Journ f pr Ch. XXX, 267 ff.

Ein weiteres Patent von Powell (A P 229274) empfiehlt die Verwendung von Benzoesaure, und zwar werden folgende Badzusammensetzungen angegeben

124 g Nickelsulfat,
93 „ Nickelcitrat,
31 „ Benzoesaure,
4,5 l Waasser

oder

93 g Nickelsulfat,
93 „ Nickelcitrat,
31 „ Nickelbenzoat,
8 „ Benzoesaure,
4,5 l Wasser

Die Benzoesaure soll den schadhichen Einfluß der Verunreinigungen nicht chemisch reiner Salze besertigen

Von Pendelton (A P 232615/1880) ist die Verwendung von essigsauern Nickelbadern, die durch Zusatz von Essigsauere stets sauer gehalten werden sollen, angegeben worden, wahrend Potts (A P 232755/1880) einen Elektrolyten aus essigsauerm Nickel und essigsauerm Kalk unter Zugabe von soviel Essigsauere benutzte, daß die Losung merklich sauer war Dieses Bad soll gute Resultate ergeben und bei der Anderung der Aziditat wenig empfindlich sein

Ein Patent, das so ziemlich alle Salze für sich in Anspruch nimmt, ist das von Vandermersch (englisches Patent 5300/1882) Gemäß dieser Erfindung setzt man dem Saurebad irgend welcher Art (mit einer Basis von Nickelsulfat) eine oder mehrere Sauren, welche die Eigenschaft haben, die Unreinheiten des Niederschlags zu verbessern, und den negativen Pol mit einem Metall von ausgezeichneter Qualität, welches ebensowohl vollständig weiß und rein als auch festhaftend ist, zu versehen Solche Sauren sind Benzoesaure, Salicylsaure, Pyrogallussaure, Brenzgallussaure u a, welche ähnliche Eigenschaften besitzen Der mittels dieser Bader, welchen diese Sauren zugesetzt sind, erzielte Niederschlag ist von vorzüglicher Qualität, wird aber, wie bisher, in dunnen Hautchen niedergeschlagen, gerade wie mit dem bisher allgemein gebrauchten Nickelammonsulfatbade Etwas anderes ist also noch nötig, wenn ein vollständig befriedigender Niederschlag erzielt werden soll Zu diesem Zweck ist wie folgt zu verfahren

Zu dem Bade mit den hier vorangegebenen Beimischungen gibt man noch 10 Tropfen pro Liter mehr oder weniger reine

oder gewöhnliche Schwefelsäure zu Mit einem in dieser Weise hergestellten Bad kann die Nickelgalvanisierung ohne ein Hindernis bis zu unbegrenzter Dicke ausgeführt werden, d h der Nickelniederschlag auf dem zu plattierenden Gegenstand kann in jeder beliebigen Dicke und von jedem beliebigen Gewicht gemacht werden Dasselbe ist der Fall, wenn man dem ersten Bad mit der betreffenden Beimischung die benötigte Menge von schwefliger Säure oder von Überchlorsäure, Chlor-, Ameisen-, Milch-, Essig- oder andere Säure mit ähnlichen Eigenschaften beifügt, womit dicke und schwere Nickelniederschläge ebenfalls erzielt werden, aber dieses Resultat wird in einer wenig vollkommenen Weise erreicht und ist Schwefelsäure vorzuziehen

Die Schwere des Bades und seine proportionale Zusammensetzung hängen vollständig von dem Willen des Ausführenden ab Das Resultat ist dasselbe, wenn man zu den Bädern entweder eine größere Menge Nickel und eine geringere Menge beigefügter Säuren zusetzt oder, wenn man die Menge Nickel verringert und die Menge der Säuren erhöht, oder wenn man in allen Einheiten verschiedene Mengen verwendet, d h sowohl von den Säuren wie von den Salzen

In der Tat wird der Nickelniederschlag stets in jeder gewünschten Dicke und tadellosen Ausführung zu erhalten sein, wenn man dem einfachen Bad Benzoe-, Salicyl-, Gallus-, Pyrogallus- oder eine andere Säure und danach noch einige Tropfen Schwefelsäure zufügt Mittels desselben Prozesses kann Kobalt mit demselben günstigen Resultat wie Nickel abgeschieden werden Eine andere Anwendung besteht darin, daß man dem Nickelbad Kobalt entweder als Sulfat beifügt oder solches als Anode verwendet, wodurch das Nickel harter und weißer wird Da aber Kobalt teurer ist, so stellen sich die Kosten dadurch hohe

Gemäß dem oben beschriebenen Galvanisierungsprozeß, um Nickel und Kobalt in beträchtlicher Dicke zu erhalten, ist zu ersehen, daß verwandt werden

- 1 Benzoe- oder Salicyl- oder andere Säuren,
- 2 Schwefel- oder schweflige Säure usw

Die folgenden Bemerkungen werden die Beschreibung dieser Erfindung vervollständigen Die Benzoe-, Salicyl- und Borsäuren können allein verwendet werden, wenn sie genügend Leitfähigkeit besitzen Die oben erwähnten Säuren, welche ähnliche Eigenschaften haben, nämlich einen vollständig reinen Nickelniederschlag zu geben, sind besonders die zu den aromatischen und benzi-

nischen (im Original benzinic) gehorigen, und diese arbeiten mit bestem Erfolg bei diesem Verfahren. An ihrer Stelle kann man auch organische Sauern verwenden, so z. B. Weinsäure, Zitronensäure oder irgend eine andere Säure, oder selbst nicht saurehaltige Zusammensetzungen wie Kohlenwasserstoffe, Phenole, Amide, Ather, Alkohol, ob substituiert, stickstoffhaltig, ob flüssig oder in Wasser löslich, oder ob vorher in Ather, Alkohol oder irgend einem anderen Körper, welcher das Bad nicht angreift, gelöst. Dieses Verfahren ist nicht nur anwendbar auf Nickelsulfat, wie oben beschrieben, sondern auch auf Nickelchlorid, Nickelammoniumsulfat, -nitrat oder andere Nickelsalze.

An Stelle der Benzoesäure oder einer anderen kann ein Salz dieser Säure gleichfalls gebraucht werden, so z. B. Calciumbenzoat, Borax oder irgend welche Salicylate. Die Chlor-, Brom-, Jodverbindungen oder andere Substituenten dieser Säuren können ebenfalls gebraucht werden.

Bei dem zweiten Verfahren können die Schwefelsäure, schweflige oder andere Säuren durch Zusammensetzungen der Salze dieser Säuren, wie z. B. Sulfate, Nitrate, Perchlorate irgendwelcher Art usw., ersetzt werden. Die Schwefelsäure, Milchsäure und andere können durch irgend eine andere Säure ersetzt werden, vorausgesetzt, daß sie Sauerstoff enthalten, und nicht nur Säuren können für diesen Zweck gebraucht werden, sondern alle Körper, welche fähig sind, dem Bade beigemischt zu werden, vorausgesetzt, daß sie Sauerstoff enthalten, so z. B. Alkohol, Ather, Aldehyde, Gummi, Zucker, Kreosot, Glycose, Glycerin usw. Die zweite Operation kann vor der ersten vorgenommen werden, das Resultat bleibt dasselbe. Säuren, welche in einer einzigen Operation den Niederschlag in gewünschter Dicke liefern können, können verwandt werden, so z. B. Phosphorsäure, saure Permanganate, Manganate oder andere Säuren höherer Oxydationsstufen, und welche, wenn den Nickelsalzen irgendwelcher Art beigefügt, einen unbegrenzten Niederschlag ergeben. Aber dieses scheinbar einfache und weniger kostspielige Resultat ist fern davon demjenigen gleich zu kommen, welches die benzinischen, aromatischen, sauerstoffhaltigen Verbindungen durch einen anderen Körper, wie oben beschrieben, einen Überschuß von Sauerstoff enthaltend (Superoxyde), ergeben. Der Sauerstoff kann gleichfalls dem Bad geliefert werden, für die zweite Operation mittels der gewöhnlichen chemischen Mittel oder durch Mangandioxyd, aber diese Mittel sind weniger praktisch als diejenigen, welche oben des weiteren erklärt sind.

Es können auch Salze zugesetzt werden, welche die Leitfähigkeit des Bades erhöhen. Solche, wie z. B. Natriumsalze, Natriumbisulfat oder andere, je wie der Fall liegen mag, und nach Gutbefinden. In allen Fällen ist es jedoch nötig, daß das Endresultat das sei, daß das Bad einen Ather, Alkohol oder eine sauerstoffhaltige Säure oder eine sauerstoffhaltige chemische Verbindung solcher Art enthält, daß der durch die Zersetzung des Wassers entstehende Wasserstoff durch die Zusammensetzung des Bades absorbiert wird, welches letzteres durch diese Ursache nicht verändert werden darf, oder daß er (frei oder gebunden) derart entladen wird, daß der negative Pol durch diesen Wasserstoff, der ihn ja sonst im Laufe der Zeit poralisieren würde, nicht beeinflusst wird. In dieser Weise wird der entstehende Wasserstoff absorbiert oder entfernt, und je vollkommener die Oxydation oder vielmehr Dehydrogenierung ausgeführt wird, desto fester und glänzender wird der Nickelniederschlag sein.

Außer Nickel und Kobalt können gemäß dieser Erfindung Kupfer, Messing, Mangan, Cadmium, Zink und andere Metalle niedergeschlagen werden.

Die Universalität dieses Patents spricht dafür, daß es sich nicht auf tatsächliche Versuche aufbaut, sondern daß es mehr ein freies Produkt der Phantasie des Erfinders ist, wenngleich nicht geleugnet werden kann, daß viele darin erwähnte Salze sich mit Vorteil für die Nickelelektrolyse verwenden lassen. Ob dies dem Erfinder bekannt war, mag allerdings dahingestellt sein.

Ein Verfahren, das sich milchsauren Lösungen zur Abscheidung von Metallen bedient, hat sich Jordis (D. R. P. 92132) schützen lassen. Während sich bei Anwendung rein milchsauren Lösungen ohne weitere Zusätze die Metalle durchgehend dunkel gefärbt abscheiden, gelingt es, durch geeignete Leitsalze, wie Ammonium- oder Alkylaktat oder Alkali- oder Ammoniumsulfat, oder andere Salze, wie Aluminium- oder Magnesiumsalze, die Farbe des niederschlagenden Metalles genügend aufzuhellen, so daß man vielerlei Schattierungen bis zur reinen Metallfarbe erzielen kann. Durch diese Leitsalze sinkt auch der bei reinen Laktatlösungen beträchtliche Widerstand des Bades bis auf einen kleinen Betrag. Es gelingt dabei, unter Einhaltung gewisser Bedingungen hinsichtlich der Konzentration, Stromdichte, Spannung und Temperatur des Bades in einfachster Weise eine ganze Reihe von Metallen glänzend abzuscheiden, so z. B. außer Nickel auch Platin, Kupfer, Eisen und andere mehr. Hierbei soll besonders das Nachpolieren von

Nickel entfallen Die Zersetzungsprodukte der Milchsäure, Kohlensäure und Aldehyd sind völlig indifferent, und dessen weitere Kondensationsprodukte, wie Aldol oder Crotonaldehyd, sind wasserlösliche Körper, die nicht verschmierend wirken wie die Produkte anderer organischer Säuren Für Nickel beträgt die Stromdichte bei 10 cm Elektrodenentfernung 0,2 — 0,4 Ampere bei 2,3 — 2,8 Volt, wenn Eisen vor der Galvanisierung verquickt wird

Eine Nickelbadzusammensetzung ist beispielsweise folgende

70 — 100 g Nickelsulfat,
50 — 80 „ Ammoniumlaktat,
20 „ Ammoniumsulfat,
1 l Wasser

Dasselbe gibt schwach alkalisch Glanzvernicklung auch in starker Schicht. Der Patentanspruch geht dahin

Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen oder Metallegierungen, gekennzeichnet durch die Verwendung von Milchsäure oder deren Salzen bei der Zusammensetzung galvanischer Bäder in der Art, daß dabei eine den eigentlichen Elektrolyten bildende Lösung eines milchsauren Metallsalzes entsteht, der außerdem nach Erfordernis noch Milchsäure oder milchsaure Salze, namentlich Alkali- oder Ammonsalze, z B als sogenannte leitende Zusätze einverleibt werden können, wobei die Milchsäure oder deren Salze direkt verwendet oder durch geeignete Prozesse erst im Bad gebildet werden

Zu diesem Patent wäre zu bemerken, daß, soweit sich übersehen läßt, die milchsauren Bäder keinen Anklang in der Technik gefunden haben Dazu sind die milchsauren Präparate einerseits zu teuer und andererseits auch zu leicht zersetzlich, ob die Zersetzungsprodukte bei lang anhaltender Elektrolyse nicht die Güte des Niederschlags beeinflussen, ist noch eine offene Frage Bekannt ist ja, daß bei organischen Elektrolyten die Zersetzungsprodukte häufig die Nickelniederschläge wohl glanzend, aber auch sehr sprode machen. Es ist jedoch sicher, daß die Laktatbäder, frisch bereitet, fest haftende, schon glänzende Niederschläge liefern.

Nach dem D. R. P. 104111 von Marino erhält man sehr fest haftende, homogene und glänzende Metallniederschläge, wenn man als elektrolytische Flüssigkeit an Stelle von Wasser Glycerin benutzt Es wird dadurch die Sauerstoffentwicklung völlig vermieden, und ferner ist infolge der Anwendung von Glycerin die Möglichkeit vorhanden, Ströme von sehr hoher Spannung zu ver-

wenden, wodurch eine große Beschleunigung der Niederschlagsarbeit herbeigeführt wird. In erster Linie ist die Herstellung der elektrolytischen Bäder mit Glyzerin äußerst einfach, besonders, wenn es sich darum handelt, die Elektrolyse einer Anzahl Metallsalze vorzunehmen, welche in Glyzerin in bestimmten Verhältnissen und bei gewöhnlicher Temperatur löslich sind, wie z. B. außer Nickel-, Silber-, Zink-, Kupfer-, Aluminium-, Blei-, Antimon- und Arsensalze. Es genügt nämlich, letztere Salze in dem richtigen Verhältnis in Glyzerin zu lösen, um Bäder zu erhalten, welche ohne weiteres geeignet sind, zu elektrolytischen Zwecken benutzt werden zu können. Für Nickel nimmt man eine passende Menge Nickelammoniumsulfat und löst letzteres bei 60—80° C in Glyzerin. Man kann die elektrische Leitfähigkeit der Bäder dadurch erhöhen, daß man den fertigen Elektrolyten alkalische und ammoniakalische Salze zufügt, sowie organische Säuren, insoweit diese keine Einwirkung auf die Salze der zu fallenden Metalle ausüben.

Diejenigen Salze und Säuren, welche das Leitvermögen des Bades erhöhen, sind folgende, wobei bemerkt wird, daß die angegebenen Proportionen zeigen, in welchem Verhältnis sich die Körper in 100 Teilen Glyzerin lösen:

Na_2CO_3	98 Teile	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	50 Teile
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	20 „	NaCl	20 „
NH_4Cl	20 „	BaCl_2	10 „
NaHCO_3	8 „	H_3BO_3	10 „
KOH	sehr große Löslichkeit	Na_2S	gut löslich.
NaOH	„ „ „		

Durch diesen Zusatz von Glyzerin wird ein günstiger Einfluß auf die Zähigkeit und die Qualität des Niederschlags bzw. des galvanischen Überzugs in derselben Weise ausgeübt, wie der Zusatz von 5—10 % Schwefelsäure oder Salpetersäure (konzentriert) zu dem aus Kupfersulfat bestehenden Elektrolyten von Nutzen ist, indem dadurch nicht nur die Leitfähigkeit des Bades erhöht, sondern ein ganz normaler, nicht brüchiger und nicht kristallinischer Niederschlag unter Anwendung von sehr schwachen Strömen und großer Elektrodenfläche erhalten wird. Natürlich ist die Zusammensetzung der Elektrolyte selbst ganz beliebig, indes kann dieselbe je nach dem Endresultat, welches man zu erzielen wünscht, verschiedentlich gewählt werden. Wesentlich ist der Ersatz des Wassers durch Glyzerin. Ferner können wie bei gewöhnlichen Elektrolyten alle diejenigen Beimengungen und Hinzufügungen vor-

genommen werden, welche die Resultate zu verbessern imstande sind. Die mit Glycerin versetzten elektrolytischen Bäder werden in derselben Weise instand gehalten wie die gewöhnlichen Bäder, und zwar wird zu diesem Zweck entweder ein Zusatz von gelostem Salz vorgenommen, oder auch es werden metallische Anoden verwendet. Auch kann der Glycerinzusatz zu Hilfe gezogen werden, wenn es sich darum handelt, Elektrolyte zu bilden, welche dazu bestimmt sind, Niederschläge von Metalllegierungen zu ergeben.

Der Patentanspruch lautet

Verfahren zur Herstellung elektrolytischer Bäder, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrolytische Flüssigkeit anstatt Wasser oder Wasser mit einem geringen Zusatz von Glycerin ausschließlich reines Glycerin zur Verwendung kommt, wobei die zur Metallfällung bestimmten Salze im reinen Glycerin aufgelöst werden für den Fall, daß diese Salze direkt in Glycerin löslich sind, oder die betreffenden Salze, falls sie in Glycerin schwer oder gar nicht löslich sind, vorerst in anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Alkali, anorganischen oder organischen Säuren aufgelöst und dann erst mit Glycerin vermengt werden zu dem Zwecke, ein elektrolytisches Bad zu schaffen, welches durch den Strom nicht zersetzt wird, welches somit die Entwicklung von das Verfahren beeinträchtigenden Gasen verhindert.

Ein Versuch mit diesem Bad ergab folgendes Resultat. Es lösten sich ca. 120 g Nickelsulfat in 1 l Glycerin. Die Spannung betrug 21,5 Volt bei einer Stromdichte von 0,17 Ampere pro qcm bei einer Temperatur von 20° C. Die Elektrodenentfernung betrug ca. 7 cm. Während der Elektrolyse stieg die Temperatur auf 50° und blieb hier ziemlich konstant. Die Spannung fiel durch die Erwärmung, um schließlich bei 80° auf einen Wert von 3 Volt zu kommen. Das abgeschiedene Nickel war anfangs glänzend und festhaftend. Später erschien es an den Kathodenrändern matt und pulverig.

Nach dem englischen Patent Nr. 12547/1902 von v. Liebermann benutzt man zur elektrolytischen Metallabscheidung Lösungen, die einen Glyzeringehalt von 15 % an aufwärts enthalten. Der Patentanspruch geht dahin:

Erfindung gekennzeichnet, daß bei der Herstellung von Bädern Glycerin von 15 Gewichtsprozenten an aufwärts hinzugefügt wird, wodurch (gegenüber der Verwendung reinen Glycerins nach dem englischen Patent 22622/1898, s. Marino) eine Verminderung der

Viskosität des Bades erzielt wird, und wodurch die Verwendung niederer Temperaturen gestattet ist

Ein Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von zahem, walzfähigem Nickel oder verwandten Metallen sowie den Legierungen dieser Metalle hat sich Kugel (D R P 117054) patentieren lassen. Das Besondere dieses Verfahrens besteht darin, daß das Bad gleichzeitig erwärmt und sauer erhalten wird. Zu diesem Zweck wird eine beliebige Nickelsalzlosung, welche sich ihrer Zusammensetzung nach zur elektrolytischen Abscheidung des Nickels eignet, mit einem Zusatz einer starken Mineralsäure versehen und zwar einer solchen, welche durch den Strom nicht in ihrer chemischen Zusammensetzung verändert wird. Ein solcher Saurezusatz ist bereits bekannt, er macht aber im allgemeinen das Nickelbad unbrauchbar, da er ein sofortiges Abblättern des abgeschiedenen Metalles bewirkt. Wenn man aber vorher den Elektrolyten erhitzt und ihn auf einer Temperatur von über 30° hält, so genügt es, das Ablosen des Nickelniederschlags zu verhindern und ein absolut zahes, biegsames und dehnbares Nickel von homogener, nicht kristallinischer Struktur in jeder beliebigen Dicke abzuscheiden.

Die geeignetsten Säuren zur Hervorbringung dieser Wirkung sind Überchlorsäure, Überbromsäure und Schwefelsäure. Die relative Menge des zweckmäßig anzuwendenden Zusatzes richtet sich nach der Temperatur und Konzentration des Bades, ferner auch nach der gewünschten Härte des Niederschlags, dieselbe schwankt etwa zwischen 2—20 % derjenigen Säuremenge, welche in dem gleichen Volumen der Einfachnormallosung enthalten ist. Nicht geeignet sind alle diejenigen Säuren, welche durch den Strom chemisch verändert werden und deren Zersetzungsprodukte den Niederschlag sekundär durch chemische Wirkung unbrauchbar machen, also besonders Salpetersäure, die Halogensäuren und organische Säuren.

Um die Azidität des Elektrolyten möglichst konstant zu halten, wird empfohlen, dem Elektrolyten eine hoch konzentrierte Lösung eines Leitsalzes beizumischen, und haben sich die Magnesiumsalze als ganz besonders geeignet erwiesen. Als Bad wird z. B. empfohlen

800 g Nickelsulfat,
800 „ Magnesiumsulfat,
1 l Wasser

Die Stromdichte kann bis zu 10—20 Ampere pro qdm gewählt werden. Von ihr abhängig ist die Azidität. Bei hoher Stromdichte

und hoher Azidität kann die Gasentwicklung so heftig werden, daß die rein mechanische Wirkung derselben dem Niederschlag nachteilig wird.

Das Verfahren läßt sich ganz ähnlich auch für verwandte Metalle, wie Kobalt usw., anwenden. Ebenso ist es ohne Schwierigkeit möglich, noch andere Metalle, wie Kupfer und Zink, mit abzuscheiden und so Neusilber auf galvanischem Wege herzustellen.

Die Patentansprüche, soweit sie hier interessieren, gehen dahin:

1. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von zahem, walzfähigem Nickel oder verwandten Metallen, sowie den Legierungen dieser Metalle, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt, dessen Temperatur über 30° beträgt, durch Zusätze einer starken, durch den Strom chemisch nicht veränderlichen Mineralsäure sauer gehalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten eine hoch konzentrierte Lösung eines durch den Strom nicht veränderlichen Leichtmetallsalzes hinzugefügt wird, zum Zweck, die Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen Azidität ohne Zufügung neuer Säuren zu erreichen.

Nach dem D.R.P. 134736 der Langbein-Pfanhauser-Werke, Akt-Ges., erhält man sehr dichte, zähe und gleichmäßige Metallniederschläge dadurch, daß dem Elektrolyten Ätherschwefelsäuren im freien oder gebundenen Zustand zugesetzt werden. Die Zusammensetzung der Bäder kann in der Weise geschehen, daß man beispielsweise als Elektrolyt die ätherschwefelsäure Lösung des niederzuschlagenden Metalls verwendet oder freie Ätherschwefelsäure elektrolysiert und als Anode das niederzuschlagende Metall benutzt, oder daß man den Elektrolyten durch Mischung eines oder mehrerer ätherschwefelsaurer Salze des niederzuschlagenden Metalles mit anderen Salzen dieselben oder eines anderen Metalles herstellt, oder dadurch, daß man als Badflüssigkeit eine Mischung benutzt, die aus einem ätherschwefelsauren Salz und einer solchen Metallsalzlösung hergestellt ist, deren Säurerest mit der Base des schwefelsauren Salzes eine unlösliche Verbindung bildet. Nachstehend wird die Zusammensetzung eines der Bäder angegeben, mit deren Hilfe das Verfahren ausgeführt werden kann

100 g Chlornickel,
50 „ äthylschwefelsaures Natrium,
1 l Wasser,

oder

100 g athylschwefelsaures Nickel,
10 „ schwefelsaures Natrium,
5 „ Chlorammonium,
1 l Wasser

Patentansprüche

1 Verfahren zur Erzeugung sehr dichter, zäher und gleichmäßiger Metallniederschläge auf elektrolytischem Wege, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten Atherschwefelsäuren in freiem oder gebundenem Zustand zugesetzt werden

2 Eine Ausführungsform des unter 1 angegebenen Verfahrens, darin bestehend, daß als Elektrolyt die atherschwefelsäure Lösung des niederzuschlagenden Metalles verwendet wird

3 Das Verfahren nach Anspruch 1 dahin abgeändert, daß als Elektrolyt freie Atherschwefelsäure und als Anode das niederzuschlagende Metall benutzt wird

4 Das Verfahren nach Anspruch 1 dahin abgeändert, daß das Bad durch Mischung eines oder mehrerer atherschwefelsaurer Salze des niederzuschlagenden Metalls mit anderen Salzen desselben oder eines andern Metalles hergestellt wird

5 Das Verfahren nach Anspruch 1 dahin abgeändert, daß die Badflüssigkeit durch Mischen eines atherschwefelsauren Salzes mit einer solchen Metallsalzlösung hergestellt ist, deren Saurerest mit der Base des schwefelsauren Salzes eine unlösliche Verbindung bildet

Johannes Eich Muller (D.R.P. 132228) verwendet zur Bereitung elektrolytischer Bäder an Stelle der organischen Säuren, wie Oxalsäure, Milchsäure, Zitronensäure usw., die Sulfosäuren der aromatischen Reihe und ihrer Salze, weil sich diese gegen die zersetzende Einwirkung des elektrischen Stromes widerstandsfähiger verhalten und nicht so leicht, wie die Carbonsäuren, eine tiefergehende Spaltung erfahren. Außerdem besitzen die Salze der Sulfosäuren ein stärkeres Dissoziationsvermögen und liefern ionenreichere Bäder wie die mit Salzen der Carbonsäuren hergestellten. Auch zeigen die Metallniederschläge, die aus diesen sulfonsauren Salzen durch Elektrolyse erzeugt werden, einen hohen Grad von Duktilität, sind von feiner Struktur und bedecken die Oberflächen, auf welchen sie niedergeschlagen werden, sehr gleichmäßig

Die Herstellung der Bäder kann in der mannigfachsten Weise erfolgen. Entweder stellt man sich die betreffenden metallsulfonsauren Salze rein dar, und löst sie für sich oder unter Zugabe

von Leitsalzen direkt in Wasser oder anderen Lösungsmitteln, oder man benutzt das rohe Sulfurierungsgemisch, das bei der Herstellung der Sulfonsäuren erhalten wird, und neutralisiert mit den Oxyden oder Carbonaten der Metalle, deren Bäder man erzielen will. Dabei kann man auch einen Teil der Säuren vorher mit Soda oder mit anderen Basen binden und dann erst weiter mit Verbindungen von Schwermetallen neutralisieren. Auch kann man die Badflüssigkeiten dadurch gewinnen, daß man die Lösung der Sulfonsäuren zwischen Elektroden, von welchen die Anoden aus dem Metall bestehen, dessen Bad man herstellen will, elektrolysiert.

Der Patentanspruch lautet.

Verfahren zur Herstellung von galvanischen Metallniederschlägen, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten Salze der Sulfonsäure der aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie ihrer Derivate oder diese Sulfonsäuren selbst zugesetzt werden.

In der Praxis benutzt man in den meisten Fällen Nickelbäder, deren wesentlicher Bestandteil Nickelammoniumsulfat ist, und diese Bäder haben sich sehr gut bewahrt. Da aber das Nickelammoniumsulfat allein von verhältnismäßig geringer Leitfähigkeit ist, so setzt man gewöhnlich einem solchen Elektrolyten zur Verringerung des Widerstandes noch Leitsalze zu, und zwar kommen hierfür hauptsächlich Alkali- oder Ammoniumsalze in Betracht.

Langbein¹ empfiehlt beispielsweise folgendes Bad

500 g Nickelammoniumsulfat,
500 „ Ammoniumsulfat,
10 l Wasser

Die Stromspannung beträgt bei 10 cm Elektrodenentfernung bei einer Stromdichte von 0,35 Ampere pro qcm 1,8—2 Volt. Man kocht die Salze mit Wasser auf, stellt, falls zu sauer, durch Ammoniak nahezu auf neutrale Reaktion ein, bis blaues Lackmuspapier schwach rotviolett gefärbt wird. Das Bad schlägt rasch nieder, da es wenig Widerstand besitzt, und es lassen sich in diesem Bad alle Metalle (Zink, Blei, Zinn und Britannia nach vorheriger Verkupferung) vernickeln. Rohgußwaren aus Eisen werden aber nur schwierig rein weiß vernickelt und erfordern ein öfteres Kratzen des Niederschlags mittels einer Stahlburste. Der hohe Gehalt des Bades an Ammoniumsulfat bewirkt leicht, daß sich die Bildung des Nickelniederschlags überstürzt, so daß besonders die

1) Handbuch 1903, S. 233.

unteren Teile der Waren leicht matt werden, übernickeln, während die oberen Partien noch nicht stark genug vernickelt werden, so daß die Waren deshalb im Bad öfters gewendet werden müssen. Bei starkem Strom zeigen die Niederschläge aus diesem Bad die Tendenz zum Abblättern.

Pfanhauser¹ empfiehlt ein Nickelbad nachfolgender Zusammensetzung, das sich besonders zur Vernicklung voluminöser großer Körper aus Messing, Bronze, Kupfer und dergleichen sowie auch für direkte Zinkvernicklung eignen soll

1 l Wasser,
50 g Nickelsulfat,
25 „ Ammoniumchlorid

Die Badspannung bei 15 cm Elektrodenentfernung beträgt 2,3 Volt

Anderung der Badspannung für je 5 cm der Elektrodenentfernung 0,43 Volt, die Stromdichte beträgt 0,5 Ampere, die Konzentration 5° Bé und der spezifische Badwiderstand 1,56 Ohm, wobei der Temperaturkoeffizient 0,025 ist. Das Bad arbeitet mit einer Stromausbeute von 95,5 % und schlägt in einer Stunde 0,0059 mm Nickel nieder. Soll mit dem Bad Zink vernickelt werden, so müssen an Stelle der sonst gebräuchlichen gegossenen Nickelanoden gewalzte Nickelanoden benutzt werden, wobei man mit einer Spannung von 2,6 Volt für 15 cm Elektrodenentfernung und einer Stromdichte von 1 Ampere arbeitet.

Bezüglich der Verwendung von Borsäure, die Weston empfohlen hat, sagt Langbein, daß sie die rein weiße Abscheidung des Nickels hervorragend begünstigt. Dagegen soll dieser Zusatz nach seinen Erfahrungen die Haftintensität und die Weichheit des Niederschlags beeinflussen, so daß der Niederschlag bei Gegenwart von Borsäure harter und spröder wird. Ein borsäurehaltiges Bad folgender Zusammensetzung liefert gute Resultate

1 l Wasser,
40 g Nickelammoniumsulfat,
15 „ Chlorammon,
20 „ Borsäure

Badspannung bei 15 cm Elektrodenentfernung 2,8 Volt,
Anderung der Badspannung für je 5 cm Änderung der Elektrodenentfernung 0,5 Volt,

1) Elektroplattierung

Stromdichte 0,5 Ampere,
Badtemperatur 15 — 20°,
Konzentration 5° Bé,
Spezifischer Badwiderstand 2,08, Ohm,
Temperaturkoeffizient 0,0156,
Stromausbeute 89,5 %

Die chloridhaltigen Bäder sind nach Langbein zur realen Eisenvernicklung nicht geeignet, insbesondere soll ein Chlorgehalt das raschere Rosten des Eisens bewirken, sehr geeignet sind sie dagegen zur schnellen und leichten Vernicklung von Zink- und Messingartikeln und wird hierfür von genanntem Autor ein Bad folgender Zusammensetzung empfohlen

500 g Chlornickel,
500 „ Chlorammon,
15 l Wasser

Die Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung beträgt 1,75 bis 2 Volt, für Zink 2,8 — 3 Volt, die Stromdichte 0,5 Ampere

In vielen Fällen ist eine direkte Vernicklung der Gegenstände nicht möglich, dies gilt besonders für zink-, zinn-, blei- und aluminiumhaltige Legierungen, da auf solchen einerseits der Nickelniederschlag nicht festhaftet und andererseits der Lösungsdruck der Zinkionen so groß ist, daß Zink in das Bad gelangt, wodurch es verunreinigt wird und schwarze Nickelniederschläge liefert. Hier hat der Vernicklung stets eine leichte Verkupferung voranzugehen. Die Verkupferung, die auch vielfach von Praktikern bei Eisen- und Stahlwaren zur Erhöhung der Rostsicherheit angewandt wird, kann natürlich den gewünschten Einfluß nicht äußern, da es sich ja immer nur um eine ganz dünne Kupferhaut handelt. Sie kann nur durch genügend starke Vernicklung erreicht werden, dabei darf aber nicht außer acht gelassen werden, daß Nickel eigentlich kein rostschützendes Metall im Sinne von Zink ist, denn es wurde in der Kette Eisen/Wasser/Nickel, da es edler wie Eisen ist, erst recht dessen Korrosion beschleunigen.

Ist die Vernicklung aus irgend einem Grunde mißlungen, so darf auf diesem Nickelniederschlag nicht direkt ein weiterer aufgebracht werden, da er nicht festhaften würde. Nach Snowdon¹ beruht diese Erscheinung darauf, daß der alte Nickelüberzug passiv wird und mit einer dünnen Schicht von Oxyd überzogen ist. Es ist nicht möglich, diese Schicht auf gewöhnliche Weise zu ent-

1) Electroch. and Metall. Ind. III, S. 185

fernen, aber es wird erreicht, wenn man den betreffenden Gegenstand in saurer Losung kurze Zeit zur Kathode macht und einen starken Strom durch das Bad schickt. Hierdurch wird Entwicklung von naszierendem Wasserstoff bewirkt, der zum Teil vom Metall aufgenommen wird und das Oxyd reduziert. Durch rasches Abspülen und Einhängen in das Nickelbad erhält man einen festhaftenden Niederschlag. Für diese Behandlung empfiehlt sich eine dreifach normale Losung von Salzsäure und eine Stromdichte von 8 Ampere pro qdcm. Als Anode benutzt man Nickel. Dieser Prozeß dauert ca. 4 Minuten.

In der Praxis hilft man sich auch damit, daß man auf die mißlungene Vernicklung erst einen Kupferniederschlag bringt und dann weiter vernickelt, wodurch der zweite Niederschlag nun festhaftend wird, wenn man nicht die mißlungene Vernicklung durch Schleifen und Bürsten völlig entfernt.

Man kann die Vernicklung auch durch folgendes Säuregemisch entfernen, das von Watt und Elmore¹ angegeben ist:

4 l Schwefelsäure 66° Bé,
500 g Salpetersäure von 40° Bé,
50 „ Kaliumnitrat in
1/2 l Wasser

Dabei verfährt man in der Weise, daß man die Waren erst anwärmt, bevor man sie in das Säuregemisch taucht, worin sie im allgemeinen 1/2 Stunde liegen können. Man wiederholt diese Operation, bis die Vernicklung völlig beseitigt ist. Hierauf spült man die Waren in Wasser, trocknet in Sagespanen und läßt sie vor dem neuerlichen Vernickeln nochmals polieren.

Nach G. Harbeck (D R P 189876) kann man vernickelte, versilberte oder vergoldete Waren dadurch entnickeln usw., daß man sie als Anoden in konzentrierter Schwefelsäure (60° Bé) der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft, wobei sich das Überzugsmetall von den Anoden löst und auf der Kathode pulverförmig abgeschieden wird, während das Grundmetall aus Eisen, Blei, Kupfer und Zinn sowie deren Legierungen nicht angegriffen werden soll. Die Spannung beträgt zweckmäßig 2—6 Volt und die Badtemperatur am vorteilhaftesten 75—100°. Für die Entwicklung wählt man eine Schwefelsäurekonzentration von 53° Bé.

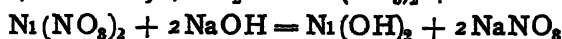
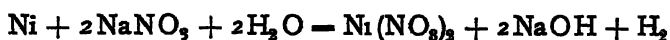
Der Patentanspruch lautet:

Verfahren, versilberte, vernickelte oder vergoldete Waren durch Behandlung als Anoden im elektrolytischen Bade zu ent-

1) Electrometallurgy, 7 ed., 114 ff

silbern, entnickeln oder entgolden, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt Schwefelsäure mit einem spezifischen Gewischt von über 1,53 (50° Bé), gegebenenfalls unter Zusatz von Salzsäure oder eines Chlorids, angewendet wird.

Nach dem D R P 100975 lost man Nickel oder Kupfer oder ihre Legierungen von Eisen und Stahl, indem die so plattierten Waren in einer Losung von Natriumnitrat anodisch behandelt werden, während als Kathoden Kohlenplatten zu benutzen sind Hierbei scheiden sich in kurzer Zeit die Metallanflagen Nickel oder Kupfer als Metallhydroxyde aus, indem zunächst das Kupfer oder Nickel als Nitrat in Losung geht und dieses durch das gleichzeitig gebildete Atznatron sofort als Hydroxyd ausgefällt wird nach folgenden Gleichungen



Die Spannung des bei dem Verfahren anzuwendenden Stromes muß weniger als 2 Volt betragen, und die Stromstärke muß im Verhältnis zum Flächeninhalt der Angriffsfläche der zu entnickelnden oder zu entkupfernden Waren gehalten werden Bei Erfüllung dieser Bedingungen bleibt Eisen bezw. Stahl vor der Auflösung bewahrt, während Nickel oder Kupfer bezw deren Legierungen sich leicht in Hydroxyde umsetzen

Kontaktvernicklung.

Wenn es sich um die leichte Vernicklung von kleinen Massenartikeln handelt, so kann dies durch Ansieden oder Anreiben geschehen

Da dieser Vorgang hier zum erstenmal Erwähnung findet, so sei auch dessen theoretische Seite einer Betrachtung unterzogen. Soll ein Gegenstand mit einem Metall ohne äußere Stromwirkung überzogen werden, so ist es immer nötig, daß dieses Metall dem in der Losung befindlichen in der Spannungsreihe voraufliegt, d h daß der Lösungsdruck des ersten Metalls größer ist wie der des niederzuschlagenden. Der bekannteste Vorgang ist die Verkupferung von Eisen, wenn dieses in Kupfervitriollösung getaucht wird So einfach die Vorgänge auf den ersten Blick erscheinen, so verlaufen sie doch nicht ohne mancherlei Komplikationen, denn bei der Ausfällung eines Metalls durch ein anderes muß der entstehende Metallniederschlag stets auch gewisse Mengen des fallenden Metalls enthalten, um mit den von diesem in Lösung

gehenden Ionen im Gleichgewicht zu bleiben¹ Ist nun für beide Metalle M_1 und M_2 in ihren reinen Lösungen bei gleicher Ionenkonzentration ξ'_1 negativer als ξ'_2 und taucht M_1 in seine Lösung, welche auch Ionen von M_2 enthält, so muß auch von diesem Metall soviel auf der Kathode sich niederschlagen, daß

$$\frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{P_2}{p_2} = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1}$$

wird Dies kann aber, da für die reinen Metalle die Werte von P_1 und P_2 verschieden sein sollen, nur dadurch erreicht werden, daß P_2 unter den für das reine Metall M_2 geltenden Wert herabgeht, d. h. M_2 muß in so kleiner Konzentration in M_1 sich in fester Lösung befinden, daß jetzt sein Lösungsdruck obiger Forderung genügt

Oft genügen äußerst kleine, in M_2 vorhandene Spuren von M_1 , um in der vorstehenden Gleichung dem Wert von P_1 zu entsprechen In diesem Falle wird das unedlere Metall mit einem Überzug des edleren versehen

Nun kann es vorkommen, daß die Metalle untereinander Verbindungen bilden, in denen das positivere Metall einen sehr viel geringeren Lösungsdruck besitzt als im reinen Zustand Jetzt wird obiger Gleichung nicht durch Spuren von M_1 genügt, sondern es können sehr erhebliche Mengen des fallenden Metalls im niedergeschlagenen Metall in Gestalt solcher Metallverbindungen vorhanden sein, bis ihr Lösungsdruck den Wert von P_1 in obiger Gleichung erreicht Dies tritt namentlich dann ein, wenn das niedergeschlagene Metall in feiner Verteilung abgeschieden wird Man kann jedoch auch in solchen Fällen einen festhaftenden Metallniederschlag erhalten, wenn man statt der einfachen Salze von M_1 und M_2 Komplexsalze von ihnen benutzt

Die im vorstehenden betrachtete Art der Erzeugung metallischer Überzüge kommt für Nickel nicht in Betracht, da die Werte von P_1 und P_2 in obiger Gleichung für Eisen, das ja hier hauptsächlich in Betracht kommt, und Nickel sehr nahe beieinander liegen und Zink aus Nickelsalzlösungen pulveriges Metall abscheiden wurde Hier kann also nur die Kontaktvernicklung in Frage kommen Zu diesem Behufe bringt man in der Lösung des niederzuschlagenden Metallsalzes das zu überziehende Metall mit einem zweiten in Berührung, welches dem zu überziehenden Metall in der Spannungsreihe vorausgeht. Es bildet sich eine galvanische Kette aus, wobei das Kontaktmetall Lösungselektrode wird und das gelöste

1) Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen

Metall zur Abscheidung gelangt. Bei diesem Prozeß geht die Hauptmenge des niedergeschlagenen Metalls natürlich auf das als Lösungselektrode wirkende. Nach Versuchen von Frießner¹ beträgt diese Menge 90%, während das zu galvanisierende Gut nur 10% treffen. Dadurch tritt eine große Verschwendung des Elektrolyten ein, der gleichzeitig teilweise oder ganzlich erneuert werden muß.

Außerdem tritt sehr bald eine Anreicherung des gelosten Kontaktmetalls im Elektrolyten ein, so daß der glatte Verlauf der Galvanisierung gestört wird.

Zur Verhütung der unnötigen Metallabscheidung werden nach dem D.R.P. 142925 von Langbein & Co. die aus dem Kontaktmetall bestehenden Gefäße, welche zur Aufnahme der zu überziehenden Gegenstände dienen, auf den Außenseiten entweder durch Emaillierung oder durch indifferente Lacküberzüge, durch Überkleiden mit Hartgummi und ähnlichen Isolierstoffen dagegen geschützt, daß die Außenseiten des Kontaktmetalls mit dem Elektrolyten in Berührung kommen, wodurch verhindert wird, daß sich dort Metall nutzlos niederschlagen kann und wird auch ferner erreicht, daß das Metall des Kontaktkörpers nicht unnötig aufgelöst wird.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen durch Kontakt dadurch gekennzeichnet, daß die bekannten Kontaktmetalle z. B. Zink, Kadmium, Aluminium, Magnesium usw. an denjenigen Metallen, welche mit den zu überziehenden Gegenständen nicht in Berührung kommen, mit einem Schutz versehen werden, der das nutzlose Niederschlagen von Metallen an diesen Stellen verhindert.

Nach Karmarsch² verfährt man beim Vernickeln durch Weißsieden in folgender Art: Man bringt in ein blankes Metallgefäß (Kupferkessel) eine konzentrierte Lösung von Chlorzink, der man das gleiche bis doppelte Volumen Wasser zufügt, erhitzt zum Kochen und setzt tropfenweise soviel Salzsäure hinzu, bis der durch den Wasserzusatz entstandene Niederschlag verschwunden ist; hierauf fügt man eine Messerspitze Zinkpulver hinzu, welcher Zusatz im Laufe einiger Minuten ein Verzinken des Metalles, soweit es von der Flüssigkeit berührt wird, zur Folge hat. Nun bringt man soviel Nickelsalz (Nickelchlorid, Kaliumnickelsulfat) hinzu, daß die Flüssigkeit deutlich grün gefärbt erscheint, legt die zu ver-

1) Langbein, Handbuch S. 446

2) Handbuch der mechanischen Technologie

nickelnden Gegenstände, welche von Schmiedeeisen, Gußeisen, Stahl, Kupfer, Messing, Zink oder Blei sein können, unter Befügung kleiner Zinkblechschnitzel oder Zinkdrahtstücke derart ein, daß beim Kochen hinreichend viel Berührungspunkte geboten werden und erhält das Ganze im Kochen. Das Nickel schlägt sich bald nieder, und nach ca. 15 Minuten findet man sämtliche Gegenstände vernickelt. Wenn die Nickelschicht glänzend erscheinen soll, so darf die Flüssigkeit beim Kochen weder trübe vom basischen Zinksalz, noch sauer durch freie Salzsäure sein. Die gehörig vernickelten Gegenstände müssen mit Wasser gut gewaschen und hierauf mit Schlammkreide geputzt werden.

Nach dem Verfahren von Basse & Selve (D R P. 84 298) benutzt man ein Bad, welches aus 20 Teilen Nickelammonsulfat, 40 Teilen Chlorammonium und 60 Teilen Wasser besteht. Die Lösung, der Ammoniak in geringem Überschuß zugesetzt wird, muß nach dem Filtrieren mit Zitronensäure schwach angesäuert werden. Erhitzt man dieses Bad zum Kochen und bringt die zu vernickelnden Sachen mit einem Aluminiumstreifen oder -Sieb in Kontakt, so erhält man nach etwa $1\frac{1}{2}$ —2 Minuten einen glänzenden und festhaftenden Nickelniederschlag. Das gleiche Verfahren läßt sich übrigens auch für Versilberung und Verkupferung verwenden. Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung glänzender Metallüberzüge durch Kontaktverfahren, gekennzeichnet durch Anwendung von Aluminiumkontakten.

Nach dem Verfahren von Emile Jasset und Arthur Cinqualbre (D R P. 128 863) versieht man den zu vernickelnden Eisengegenstand zunächst mit einem Kupferüberzug, indem man den Gegenstand mit Hilfe eines Lappens oder dergleichen mit einer Lösung von 1000 Teilen Wasser, 200 Teilen Kupfersulfat und 50 Teilen Schwefelsäure reibt. Alsdann wird das Nickel auf diesem Kupferüberzug mit Hilfe folgender Lösung aufgebracht, die man in der Weise bereitet, daß man in 1000 Teilen Salzsäure, 50 Teile Nickel, 30 Teile Zink, 10 Teile Eisen auflöst und zu der Lösung 30 Teile Schwefelsäure hinzufügt. Diese Lösung wird auf dem Kupferüberzug mittels eines Lappens oder dergleichen aufgebracht. Darauf wird dieser Lappen in fein gepulvertes Zink getaucht, und der Gegenstand mit dem das Zinkpulver enthaltenden Lappen gerieben. Diese Operation des Verkupferns und Vernickelns kann man mehrmals wiederholen. Der so behandelte Gegenstand wird mit Wasser gewaschen.

Patentanspruch

Verfahren zum Vernickeln von Metallgegenständen durch Anreiben erforderlichenfalls nach vorheriger Verkupferung, dadurch gekennzeichnet, daß man den Gegenstand mit einer Nickel, Zinn, Eisen, Salz- und Schwefelsäure enthaltenden Lösung mit Hilfe eines in Zinkstaub getauchten Lappens einreibt

Nach dem D R P 127464 und 172921 von der „Elektrometallurgie-G m b. H.“ erzeugt man Nickel- und Kobaltniederschläge ebenfalls unter Verwendung von Aluminium- oder Magnesiumkontakt. Als Nickelbad verwendet man neben dem zu zersetzenden Metallsalz eine Lösung von Alkaliphosphat oder Pyrophosphat und Karbonate oder man ersetzt diese durch Natronlauge. Zugleich wird dem Bad ein Zusatz von Leitsalzen, wie Chlorammonium, Sulfaten und Citraten von Alkalien gegeben und zwar ungefähr in gleichen Verhältnissen, wodurch eine helle Abscheidung des Nickels erzielt wird. Ätznatron wird soviel zugesetzt, daß eine die Wirkung des Kontaktmetalls auslösende alkalische Reaktion erhalten wird und eine Ausscheidung von Nickelhydroxyd noch nicht zu befürchten ist.

Der Patentanspruch von D.R.P. 172921 lautet:

Verfahren zur Herstellung von Nickelniederschlägen unter Benutzung von Aluminium und Magnesiumkontakten nach Patent 127464, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad neben den zu zersetzenden Metallsalzen und den bekannten Leitsalzen wie Chlorammonium, Sulfaten und Citraten von Alkalien soviel Ätznatron enthält, daß eine die Wirkung des Kontaktmetalls auslösende alkalische Reaktion erhalten wird

Nach dem D.R.P. 130605 erzeugt man Metallüberzüge durch Kontakt dadurch, daß man anstelle von Aluminium oder Magnesiumkontakt Legierungen dieser Metalle mit dem niederzuschlagenden benutzt, dadurch vermeidet man den fortwährend notwendig werdenden Zusatz von jenen Metallsalzen, die durch die Niederschlagsarbeit aus dem Elektrolyten verschwinden. Bei Verwendung solcher Legierungen soll man besonders feste Niederschläge erhalten

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen durch Kontakt, gekennzeichnet durch die Verwendung von Kontakten aus einer Legierung von Zink, Aluminium oder Magnesium usw. mit dem niederzuschlagenden Metalle, zu dem Zwecke, durch Auflösung des jeweiligen mit dem Kontaktmetall legierten Metalles die Rege-

nerierung des Bads während des Betriebs soweit zu führen, daß ein Ersatz des verbrauchten Metallsalzes nicht oder wenigstens nur in geringem Maße stattzufinden braucht

Schwarznickelniederschläge

Seit einiger Zeit sind Schwarznickelniederschläge wieder in Aufnahme gekommen. Dieselben dienen zu dekorativen Zwecken und sollen häufig Altsilber imitieren. Diese Schwarzfärbung läßt sich schwach polieren, doch empfiehlt es sich zur Erhöhung der Haltbarkeit den Überzug zu lackieren. Zur Erzeugung eines tief-schwarzen Niederschlags bedient man sich folgenden Bads

4,5 l Wasser,
227 g Nickelammonsulfat,
57 „ Ammoniumsulfocyanat
28 „ Zinkvitriol.

Bei der Bereitung des Bads lost man zuerst das Nickelsalz und fügt dann Ammoniumsulfocyanat zu. Hierauf gibt man zu der Lösung Zinkvitriol. Ist die Badflussigkeit fertig, so soll sie 60° beispindeln. Die Temperatur soll nicht unter 15° betragen, die günstigste ist 27°. Als Anoden verwendet man leicht lösliche Gußanoden, deren Oberfläche möglichst groß gewählt wird. Bei der Ausführung soll man die Waren erst hell vorvernickeln. Man arbeitet mit einer Spannung von maximal 1 Volt, bei höherer Spannung wird der Niederschlag leicht streifig und zeigt Neigung zum Abblättern.

Bei Verwendung eines Stromes von $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Volt werden in den ersten Sekunden keinerlei Anzeichen eines Niederschlages zu beobachten sein. Dann aber färbt sich der Gegenstand gelb und hierauf blau, um bald zu irisieren. Nach ein oder zwei Minuten verschwindet das Irisieren und die gesamte Oberfläche wird schwarz. Wird die Oberfläche sofort schwarz, so ist dies ein Zeichen, daß der Strom zu stark ist. Das Niederschlagen dauert gewöhnlich eine Stunde.¹

Da das Schwarznickelbad die Anoden nicht oder nur wenig angreift, so wird der Elektrolyt sauer, nachdem er einige Zeit im Gebrauch war, und der Überzug wird dann streifig und grau. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, fügt man etwas kohlen-saures Nickel hinzu. Das Bad ist neutral zu halten.

1) Metallindustrielle Rundschau 1908, 1214

Wenn die dunkel vernickelten Gegenstände aus dem Bad kommen, abgespult und abgetrocknet sind, so zeigen sie meist eine graue oder braune Farbe. Man erhält einen matt schwarzen Überzug bei Verwendung von folgender Flüssigkeit

4,5 l Wasser,
360 g Eisenchlorid,
28 „ Salzsäure.

Im kalten Zustand genügt ein 15—20 Sekunden langes Eintauchen, um die schwarze Farbe zu erhalten, bei 49° tritt dies augenblicklich ein.

Wenn der unbekannte Verfasser meint, daß die schwarze Farbe vom Schwefelnickel herrührt, so dürfte dies auf einem Irrtum beruhen, die Ursache liegt wohl darin, daß das Nickel durch die Gegenwart von Zink schwarz und schwammig ausgeschieden wird, wie es auch bei gewöhnlichen Nickelbädern vorkommen kann, wenn die Lösung nur wenige Mengen Zink enthält.

Ein anderes Bad stellt man auf folgende Weise her.

Lösung A 4,5 l Wasser,
 1,8 kg Soda krist

Die Lösung soll 20° Bé spindeln

Lösung B Man löse in 0,56 l Ammoniak konz soviel Nickelkarbonat auf, als sich löst. Die Lösung ist blau.

Lösung C Man löse in 57 g Ammoniak konz soviel kohlen-saures Zink, als sich löst.

Lösung D In 28 g Ammoniak konz wird kohlen-saures Kupfer bis zur Sättigung gelöst.

Man mischt die Lösungen A, B, C und D, die auf diese Weise erhaltene Lösung ist blaugrün und riecht nach Ammoniak, welcher Geruch mit der Zeit verschwindet. Als Anoden verwendet man in dem vorstehend beschriebenen Elektrolyten Eisen-, Kohlen- oder Nickelanoden. Die Badflüssigkeit soll möglichst frei von Chloriden und Sulfaten sein, doch beeinflussen geringe Mengen dieser Salze die Wirkung nur wenig.

Das Bad arbeitet in der Kälte, es soll jedoch die Temperatur nicht unter 21° betragen. Man kann mit einer Spannung von 1—3 Volt arbeiten, der Niederschlag ist aber selbst bei 4—5 Volt noch gut. Wenn die Badflüssigkeit ohne die Zinklösung zur Verwendung kommt, so bildet sich ein pechschwarzer Überzug, welcher sich mit dem Finger wegwischen läßt, solange er nicht

trocken ist Der Überzug ist durch Lack zu schützen, da er weich ist ¹

Nach dem D R P 201663 von Classen erhält man einen glänzenden, rein schwarzen oder tief blauen Metallniederschlag nach folgendem Verfahren Die zu überziehenden Waren werden poliert, die Politur stumpft man durch Beizen oder Sandstrahlgeblase ab und bringt sie dann in ein Bad, das außer den üblichen Salzen eine Abkochung von Sußholzwurzel oder Sußholzwurzel selbst usw enthält, worin man sie der Einwirkung des elektrischen Stromes von einer Spannung unterwirft, wie sie zur Erzeugung von weißem, glänzendem Nickel erforderlich ist Nachdem auf diese Weise der Niederschlag erzeugt ist, vermindert man, ohne die Gegenstände aus dem Bad zu nehmen, plötzlich die Spannung und führt nunmehr die Operation zu Ende. Zur Herstellung eines Elektrolyten lost man soviel Nickelsulfat und Nickelammoniumsulfat zu gleichen Teilen in Wasser, daß eine Lösung von 12° Bé entsteht In dieser Badflüssigkeit lost man pro Liter 2 g glycyrrhizinsaures Ammon auf Die zu vernickelnden Gegenstände läßt man dann in diesem Bade etwa eine Stunde lang unter Anwendung eines Stromes von 3,5 Volt und setzt dann die Spannung auf 0,25 Volt Bei dieser Spannung läßt man den Gegenstand noch eine halbe Stunde im Bad Der so erhaltene Niederschlag ist von tief blauschwarzer Farbe

Ein zweites Bad ist folgendes:

20 kg Nickelsulfat,
4 „ Natriumsulfat,
1 „ Nickelchlorur,
0,5 „ Borsäure,
100 l Wasser

und dazu kommt ein Auszug von 5 kg Sußholzwurzel oder 5 kg Sußholzwurzel selbst

Patentanspruch

Verfahren zur Erzeugung von glänzenden Metallüberzügen auf andere Metalle auf galvanischem Wege nach Patent 183972 dahin abgeändert, daß man zwecks Erzeugung dunkelgefärbter Überzüge die zu überziehenden Gegenstände poliert, darauf mattiert und dann als Kathoden der Elektrolyse in einem nach dem Hauptpatent hergestellten Bad zunächst bei normaler Spannung und danach bei sehr schwacher Spannung unterwirft

1) Metallindustrielle Rundschau 1908, S 453

Verkobaltung.

Bezüglich der Verkobaltung gelten die gleichen Verhältnisse wie für Nickel. Die Herstellung von Kobaltüberzügen hat nur beim Überziehen von Kupferstichen für den Druck Verwertung gefunden, weil das Kobalt, dessen Härte ebensogroß ist wie die des Nickels, sich in verdünnter Schwefelsäure leichter löst, als jenes.

Es wird beim Druck der Platten vorkommen, daß sie sich verschieden stark abnutzen, wobei einzelne Stellen bereits von dem Überzugsmetall vollkommen befreit sind, während es an anderen noch fest haftet, so daß sich im Interesse eines guten Drucks die Notwendigkeit ergibt, den Überzug zu entfernen. Dies erreicht man am leichtesten und schnellsten, wenn man anstatt Nickelüberzüge solche von Kobalt genommen hat.

Langbein hat festgestellt, daß sich in einer Lösung von 1 Teil Schwefelsäure von 66° Bé und 12,5 Teilen Wasser nach 14 stündiger Einwirkung der Säure der Kobaltüberzug völlig gelöst hat, während die Kupferplatte in der Säure nur 0,0063% verloren hatte und dies wahrscheinlich nur auf der Rückseite.

Es geht daraus hervor, daß das Kobalt für solche Zwecke sehr geeignet ist.

Was die Abscheidung des Kobalts anbelangt, so ist folgender Elektrolyt¹ gut zu verwenden

Kobalt-Ammonium-Sulfat	600 g
Borsäure	300 „
Wasser	10 l

Im übrigen ist die elektrolytische Abscheidung des Kobalts unter den gleichen Bedingungen vorzunehmen, wie die des Nickels.

Verstählung.

Der in der Praxis für die Herstellung elektrolytischer Eisenniederschläge gebrauchte Ausdruck „Verstählen“ deutet bereits auf eine Haupteigenschaft des elektrolytischen Eisens hin, nämlich seine bedeutende Härte, die 5,5 beträgt. Elektrolytisches Eisen wird von Feldspat geritzt, ritzt aber selbst Apatit und wird von der Feile fast gar nicht gefaßt. Es mag hier gleich eingeschaltet werden, daß das elektrolytische Eisen grundverschieden von jenem ist, das man in der Technik mit Stahl bezeichnet. Man macht

¹) Langbein, Handbuch S 299

von der großen Härte hauptsächlich bei Kupferklisches und Druckplatten Gebrauch, weil die Verstählung mehr Abdrucke erlaubt als der Kupferniederschlag, und weil der Eisenniederschlag im Gegensatz zum Nickelniederschlag, der die gleichen Vorteile bietet, durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure sich leicht entfernen läßt

Wird das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur auf einer dünnen Kupferplatte niedergeschlagen, so krümmt sich letztere, sobald die Schicht eine gewisse Dicke erreicht hat. Die konkave Seite ist nach der Anode zu gerichtet. Ist das Kathodenblech sehr dick, so tritt keine Krümmung ein, aber beim Ablosen krümmt sich das Eisen zu einer zylinderförmigen Fläche mit horizontaler Achse. Zu dieser Erscheinung gibt Pfanhouse¹ eine einfache Erklärung, indem er sie auf die verschiedenen Stromdichten, die auf der Platte herrschen, zurückführt und sagt, die Krümmung des elektrolytischen Eisenniederschlags hat ihre Achse stets in der Mitte zwischen den Stellen mit der größten Stromdichte. Ist zum Beispiel an den beiden Seiten (rechts und links von oben aus gesehen) die höhere Stromdichte infolge Randstromlinienstreuung vorhanden gewesen, so krümmt sich die niedergeschlagene Platte um eine Achse, die von oben nach unten läuft. Wenn die Ränder durch Glasplatten abgeblendet, hingegen auf der unteren Seite die Stromlinienstreuung möglich gemacht, so krümmt sich die niedergeschlagene Platte um eine horizontal verlaufene Achse, die über dem Drittel (von der Badoberfläche aus gesehen) der vertikalen Langsausdehnung der Platte liegt.

Nach Lenz² wird auf poliertem Kathodenblech eine samtartige fehlerlose Oberfläche bei gewöhnlicher Temperatur gut erhalten, doch tritt leicht Ablosung ein. Sobald die Schicht eine größere Dicke erreicht, zeigen sich deutlich Blasenbildungen, kenntlich als kleine Vertiefungen von ovaler Gestalt mit nach oben gestreckter Spitze. Viele der angeführten Eigenschaften verliert das Eisen, sobald es gegluht wird. Die auffallende Härte nimmt ab. Das Sprode schwindet nicht nur vollständig, sondern das Eisen gewinnt die entgegengesetzte Eigenschaft in sehr hohem Maße. Während sich sonst dünne Plattchen verreiben ließen, wird es nicht möglich sein, sie zu zerbrechen; wohl läßt sich das Eisen zerreißen und mit der Schere schneiden, aber es läßt sich nicht

1) Galvanoplastik 1904, S 62

2) Journ f prakt Chemie 108, 498 (1869)

brechen, selbst wenn man es zu wiederholten Malen an ein und derselben Stelle hin und her biegt und die Falze stark streicht

Wird das Eisen im Vakuum oder in einer sauerstofffreien Atmosphäre ausgegluht, so ändert sich auch die Farbe desselben und wird fast so weiß, wie das zu Gefäßen verarbeitete Platin, namentlich auf der Außenseite, wenn das Eisen auf einer polierten Elektrode niedergeschlagen wurde

Das gegluhte und ungegluhte Eisen verhält sich auch elektrisch verschieden, indem das ungegluhte elektro-negativer ist Dies nimmt ja nicht wunder, da Metalle, mit Wasserstoff beladen, leicht ein anderes Potential zeigen, als die reinen Metalle Die große Veränderung, welche das Eisen beim Ausgluhen erleidet, brachte Lenz auf den Gedanken, daß die Eigenschaften dem aufgenommenen Wasserstoff zuzuschreiben seien, ähnlich wie beim Palladium Er untersuchte deshalb die im galvanisch erzeugten Eisen vorhandenen Gase Bemerkt sei, daß das Eisen nach der Kleinschen Methode, die später angegeben wird, erhalten wurde

Um das Volumen der Gase zu messen, welche das unter angeführten Umständen reduzierte Eisen enthält, wurde es in schmale Streifen gebrochen und in eine Porzellanrohre gebracht, welche an dem einen Ende luftdicht verschlossen war, während das andere Ende mit einem Sprengelschen Aspirator in Verbindung gebracht wurde. Die Rohren wurden ohne Erwärmung evakuiert und es zeigten mehrfache Versuche, daß das Eisen kein Gas entließ Durch Erhitzen bis zur Weißglut wurde das Gas ausgetrieben Vier Versuche ergaben, wobei die Anzahl Volumen auf das Volumen angewendeten Eisens bezogen ist und die Volumen der einzelnen Gase in Prozenten der Gesamtmenge:

	I	II	III	IV
Wasserstoff	53,4	68,7	60,3	58,3
Stickstoff . .	15,5	3,5	5,6	5,8
Kohlenoxyd . .	15,1	23,9	26,7	17,4
Kohlendioxyd . .	12,7	1,7	4,3	13,6
Wasserdampf . .	3,3	2,2	3,0	4,9
Gesamtmenge Volumen	97,7	23,0	21,2	20,6
Dicke der Eisenschicht in mm	0,08	0,125	0,14	0,27

Wesentlich verschieden sind bei den Versuchen der Gehalt an Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, der Wasserstoffgehalt ist ziemlich derselbe

Es ist wahrscheinlich, daß die Stromdichte, bei welcher das Eisen abgeschieden wurde, auf die Zusammensetzung des absor-

bierten Gases einen merklichen Einfluß ausübt. Wenn in der Zusammensetzung die absorbierten Gase nicht sehr stark voneinander abweichen, so zeigt sich hingegen die Menge des absorbierten Gases bei verschiedenen Versuchen sehr veränderlich und zwar scheint dies in naher Beziehung zu der Dicke der reduzierten Eisenschicht zu stehen, so daß mit zunehmender Eisenschicht das Volumen des absorbierten Gases, bezogen auf das des Eisens, abnimmt. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß es vorzüglich die ersten abgeschiedenen Eisenschichten sind, die das Gas in größter Menge enthalten.

Soweit die Angaben von Lenz, Winteler¹ prüfte sie auf folgende Art nach:

Die Oberfläche einer versilberten Kupferplatte wurde der Länge nach von oben nach unten durch einen eingeschnittenen Strich in zwei Teile geteilt und ebenso in horizontaler Richtung, so daß 4 Felder vorhanden waren. Es wurde nun das Eisen erst auf der ganzen Platte reduziert, dann nachdem sich eine Schicht desselben niedergeschlagen hatte, die erste Hälfte mit einem isolierenden Firnis bedeckt und mit der Abscheidung des Eisens auf der zweiten Hälfte fortgefahren, und dasselbe wiederholt. Auf dem letzten Teil der Platte zeigten sich bereits Blasenbildungen, von denen auf der dritten Platte noch keine Spur bemerklich war. Die Untersuchung der Gase in den 4 verschiedenen starken Eisenniederschlägen ergab:

	I	II	III	IV
Gesamtmenge der Gase in ccm	34,08	46,82	57,68	64,72
Gewicht des Eisens in g	1,5823	2,6650	4,4974	6,7926
1 Vol. Eisen absorbierte Gasvolumen	164,4	135,3	101,4	73,2
1 qcm der Platte in g	0,0176	0,0296	0,0594	0,1064
Flächeninhalt der Probe in qcm	90	90	76	65
100 qcm absorbierten an Gasen in ccm	38	52	76	99
Dicke der Eisenschicht in mm	0,0228	0,0385	0,0771	0,1358
Volumen des Eisens in ccm	0,205	0,346	0,583	0,882

Aus diesen Versuchsdaten geht hervor, daß eine stärkere Ansammlung der Gase in den ersten Schichten des Eisens vorhanden ist, wodurch deren Krümmung zu erklären ist, sowie auch, daß

¹⁾ Z. f. Elektroch. 4, 338, (1898)

bei einer gewissen Mächtigkeit der gefalteten Schicht die Blasenbildung unvermeidlich auftritt

Winteler gibt noch an, daß der Gasgehalt aus dem Eisen fast vollständig beim mehrtagigen Aufbewahren unter Wasser verschwindet

Haber¹ hat von der Banknotendruckerei der Österreich-Ungarischen Bank Eisenniederschläge erhalten, über deren Eigenschaften er folgende Angaben macht.

Die Platte war auf der Vorderseite glatt, während die Rückseite fein kristallinische Struktur zeigte. Sie war 0,3 mm stark, vollständig eben und ließ sich nur zu einem sehr flachen Bogen biegen, ohne zu brechen. Ihre Neigung zum Rosten war sehr gering. Nach $\frac{3}{4}$ jährigem Liegen in der feuchten Luft des Karlsruher Laboratoriums zeigte sie kaum merkliches Rosten. Von dieser Platte wurden zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts Abschnitte von 2,628 g bzw. 2,3013 g im Sauerstoffstrom bei 1200° verbrannt. Es fanden sich 4,3 bzw. 2,6 mg Wasser entsprechend 0,018% bzw. 0,012% Wasserstoff. Da gleiche Gewichte Eisen und Wasserstoff im Volumenverhältnis 1 : 0,00001156 stehen, so berechnet sich daraus im Mittel ein Volumenverhältnis $\frac{H}{Fe} = 17,3$

Indessen ist damit nicht sowohl der genaue Wert als vielmehr die obere Grenze bestimmt, da fast regelmäßig bei dieser Art gravimetrischer Bestimmung ein wenig mehr Wasser gefunden wird, als dem Wasserstoffgehalt der verbrannten Substanz entspricht. Dieses durch kleine Menge Feuchtigkeit entstehende Plus an Wasser erreichte bei einem blinden Versuch 1,6 mg. Der Fehler wird erheblich, sobald das der Substanz entstammende Wassergewicht relativ groß wird, was hier nicht zutrifft. In Berücksichtigung dieses Fehlers wird man für das Volumenverhältnis $\frac{H}{Fe} \sim 12$ zu setzen haben.

Lenz gibt für dünnere und demnach an Wasserstoff reichere Proben des nach Kleins Methode erzeugten Eisens $\frac{H}{Fe} = 15,8$ bzw. 12,8 an. Diese Zahlen sind auf 16,3 bzw. 13,4 zu erhöhen, wenn man berücksichtigt, daß Lenz nach seinen eigenen Angaben 0,6 bzw. 0,5 Volumen Wasserstoff (Volumen des Eisens = 1) durch Oxydation beim Ausglühen des Eisens in seinem Analysenapparat

1) Z. f. Elektroch. IV, 410 u. ff.

verliert, die er als Wasserdampf wiederfindet Diese Zahlen stimmen in der Größenordnung befriedigend mit dem gravimetrisch erhaltenen überein

Um festzustellen, welchen Betrag bei Fällung mit hohen Stromdichten der Wasserstoffgehalt im Eisen erreicht, hat Haber aus einem Eisenbad, das je $\frac{1}{2}$ Molekul Eisenvitriol und Magnesiumsulfat im Liter enthielt, mit 2,25 Ampere pro qdm kathodischer Stromdichte auf versilbertem und dann jodiertem Kupfer Eisen niedergeschlagen Die Rückseite der Kupferplatte war mit Kopallack abgedeckt Die Sprödigkeit des Eisenniederschlags ist in diesem Fall so groß, daß er in Fetzen während der Abscheidung zerreißt, die mit der Mitte an der Kathode haften, ihre Ränder gegen die Kathode vorwolben, so daß sie gegen die Anode offene Halbzylinder bilden In der gleichen Weise, wie oben beschrieben, verbrannt, ergaben die Proben solchen Eisens von 2,3142 g, 2,1960 g und 1,1689 g, 17,8 mg bzw 21 mg bzw 0,9 mg Wasser entsprechend 0,09 bzw. 0,11 und 0,085 % Wasserstoff Daraus folgt im Mittel (den dritten Versuch wegen der geringen Menge des angewandten Eisens nur mit $\frac{1}{2}$ bewertet) 0,097 Gewichtsprozent entsprechend einem Volumenverhältnis $\frac{H}{Fe} = 112$ Lenz findet volumetrisch 185 Volumen Gas im Eisen Bei seinen Gasanalysen beträgt in Volumprozenten

Wasserstoff	53,4	68,7	60,3	58,3
Wasserdampf	3,3	2,2	3,0	4,9

Ursprungi. Wasserstoff 56,7 70,9 63,3 63,2

Für ein Gesamtgasvolumen, welches 185 mal das Eisenvolumen übertraf, berechnen sich also nach Lenz Verhältnisse $\frac{H}{Fe}$ zwischen 105 und 129, mit den hier mitgeteilten gravimetrischen Bestimmungen übereinstimmend

Haber bemangelt in den Ausführungen von Lenz die Beträge von Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd, für deren Erscheinung keine befriedigenden Erklärungen gegeben werden.

Lee¹, der sich mit der Abscheidung des Eisens auf Veranlassung Försters eingehend befaßte, hat in den nach den verschiedensten Verfahren erhaltenen Eisensorten neben Wasserstoff nicht nur Kohlenstoff, sondern auch Stickstoff nachweisen können Nachfolgende Tabellen zeigen die Befunde von Lee

1) Über den Wasserstoffgehalt des Elektrolyteisens, Diss Dresden 1906

I Eisen nach dem Verfahren
von Klein

Angewandte Substanzmenge

4,9540 g

Erh Gas 13,5 ccm

	ccm	Volum-Prozente
CO ₂	4,30	31,85
CO	1,80	13,33
H ₂	5,94	44,00
N ₂	1,50	11,11

II Eisen nach Skrabal 0,25
Amp/qdm

Angewandte Substanzmenge

5,1567 g.

Erh Gas 6,2 ccm

	ccm	Volum-Prozente
CO ₂	0,20	3,22
CO	0,50	8,06
H ₂	4,30	69,55
N ₂	1,20	19,40

III Eisen nach Hicks und
O'Shea 0,20 Amp/qdm.

Angewandte Substanzmenge

5,9067 g

Erh Gas 10,40 ccm.

	ccm	Volum-Prozente
CO ₂	0,00	0
CO	0,70	6,73
H ₂	8,40	80,77
N ₂	1,30	12,55

IV Eisen nach Maximo-
witsch 0,50 Amp/qdm.

Angewandte Substanzmenge

7,4241 g

Erh Gas 28,6 ccm

	ccm	Volum-Prozente
CO ₂	0,60	2,10
CO	1,80	6,30
H ₂	21,60	75,52
N ₂	4,60	16,08

V. Eisen nach Maximowitsch 0,09 Amp/qdm.

Angewandte Substanzmenge 15,4579 g

Erh. Gas 5,6 ccm

	ccm	Volum-Prozente
CO ₂	0,30	5,36
CO . . .	0,80	14,28
H ₂	3,60	64,29
N ₂	0,90	16,07

Über den Weg, auf welchem der Kohlenstoffgehalt in das Elektrolyteisen gelangt, hat Förster¹ die Vermutung ausgesprochen, daß vielleicht organische Verbindungen an der Anode hochmolekulare Kondensationsprodukte bilden, welche, wie die bei der Oxydation von Anodenkohlen entstehenden Körper durch Elektrosmose nach der Kathode gelangen. Derartige Stoffe können aber auch an der Kathode entstehen, da z B aus Oxalaten hier sich

¹) Elektrochemie wässriger Lösungen, 205.

Glyoxylsaure bildet und diese durch das kathodische Alkali zu Aldehydharzen kondensiert werden kann *

Ganz besonders auffallend ist die in der Literatur mehrfach erwähnte Verunreinigung des Elektrolyteisens mit Schwefel Hicks und O'Shea benutzten ein Diaphragma, um das Übergehen der aus dem Anodenschwefel nach ihrer Meinung gebildeten Sulfate in den Kathodenraum zu verhindern, und Thiele¹ wendet ganz schwefelsaurefreie Elektrolyte an. Wahrscheinlich stammt dieser Schwefel gar nicht aus Sulfaten, sondern aus der Anode. Das gleiche dürfte bezüglich des Phosphors gelten, den Burgeß und Hambuechen in ihren Eisen zum Teil in auffallend hohem Betrage finden.

Da diese Verhältnisse in noch keiner Weise geklärt sind, mochte der Verfasser für eine allenfallsige Untersuchung auf den Gedanken hinweisen, ob die vorerwähnten Stoffe nicht als Bestandteile irgend eines Kolloids auf der Kathode zur Abscheidung gelangen.

Skrabal² hat sich gleichfalls mit der elektrolytischen Abscheidung von Eisen befaßt und gelangt zu dem Schluß, daß je nach der Art der Abscheidung des Eisens zwei verschiedene Elektrolyteisen unterschieden werden müssen, und er versucht nachzuweisen, daß der verschiedene Wasserstoffgehalt allein den Unterschied zwischen gewöhnlichem und ausgegluhtem Elektrolyteisen nicht bedingen kann.

Über die Herstellung der zwei wichtigsten Arten des Eisenniederschlags, nämlich über die des harten, spröden und über die des biegsamen besagt die Skrabalsche Arbeit nichts, weil dem Autor die letztere Art unbekannt geblieben ist. Was in seiner Mitteilung als Eisen zweiter Art angesprochen wird, ist nur eine jener möglichen Sorten, die zwischen dem harten und weichen Eisen stehen.

Förster³ hat gefunden, daß es gelingt, ein zahes, glanzendes Nickel in beliebig starken Schichten zu gewinnen, wenn man den Elektrolyten auf 50—90° erwärmt. Bei der Übertragung dieses Ergebnisses auf die Eisenelektrolyse jedoch konnte er bei Verwendung von 10 prozentigen Eisensulfatlösungen und Stromdichten von 2 Ampere pro qdm und einer Temperatur von 80° noch kein weiches Eisen erhalten.

Lee⁴ hat die Abscheidung von Eisen aus Ferrosulfat und -Chloridlösungen mit einem Eisengehalt von 6,0 — 6,5 g pro 100 ccm

1) Liebigs Annalen 265, 58

2) Zeitschr. f. Elektroch. X, 749 ff

3) Zeitschr. f. Elektroch. IV, 160 ff

4) loc. cit

unter Verwendung von sehr schwach kohlenstoffhaltigem Eisen als Anode, Kupfer als Kathode bei verschiedenen Temperaturen unter Ausschluß von Luft untersucht und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt

- I Die Haupteigenschaften der Eisenniederschläge sind folgende
- Bei 18° C Eisen grau und matt, oft jedoch spiegelglatt, aber leicht rostend, starke Neigung zum Blattern
 - Bei 37° C Eisen grau und matt, Neigung zum Blattern
 - Bei 55° C hellgrau, fast silberweiß und weniger matt, nur bei sehr langer Versuchsdauer zeigen sich einige Risse
 - Bei 75° C Eisen silberweiß und glatt, keine Risse.
 - Bei 95° C Eisen silberweiß und glatt, glantz silberweiß

II Einfluß der Temperatur

- 1 Mit steigender Temperatur nimmt die Stromausbeute stetig zu

Beziehungen zwischen Stromausbeute und Temperatur bei 0,05 n H_2SO_4

18° . 30 — 40 %

37° 40 — 45 „

55° 58 — 64 „

75° : 80 — 85 „

- 2 Mit steigender Temperatur nimmt der Wasserstoffgehalt des Elektrolyteisens sehr beträchtlich ab. Auf ca 3,1 g abgeschiedenes Eisen kommen annähernd bei

18° und 3,1 g Fe — 0,0845 % H

37° „ 3,1 g Fe — 0,0356 % H

55° „ 3,09 g Fe — 0,0238 % H

75° „ 3,3 g Fe — 0,0096 % H

- 3 Bei der gleichen Temperatur nimmt der Wasserstoffgehalt des Eisens im Verlauf der Elektrolyse ab, es werden also die folgenden Eisenschichten immer wasserstoffärmer, als die darunterliegenden. Je höher die Temperatur, um so geringer sind diese zeitlichen Änderungen des Wasserstoffgehaltes. Bei 75° treten keine Schwankungen mehr auf, sondern der Prozentgehalt des Eisens an Wasserstoff ist konstant geworden.

III. Einfluß der Stromdichte

- 1 Mit zunehmender Stromdichte steigen die Ausbeuten an Eisen.
2. Mit zunehmender Stromdichte steigt der Wasserstoffgehalt des Eisens.

IV Einfluß des Säuregehalts

1. Bei steigender Azidität nimmt die Ausbeute an Eisen unter sonst gleichen Bedingungen ab

0,01 n H_2SO_4 ca 89 % Ausbeute

0,05 n H_2SO_4 ca 50–55 „ „

0,10 n H_2SO_4 ca 17 „ „

Die Stromausbeuten an Eisen nehmen bei allen untersuchten Säuregehalten mit steigender Temperatur zu und zwar um so rascher, je höher die Temperatur steigt. Die Beziehungen zwischen Säuregehalt und Temperatur zur Stromausbeute zeigt folgende Tabelle.

3,2 Amp pro qdm.

Temp	0,01 n	0,05 n	0,10 n
18°	86,8 %	61,6 %	21,4 %
37°	89,0 „	52,0 „	19,6 „
55°	90,8 „	60,0 „	~ 26,0 „
75°	94,8 „	71,8 „	48,6 „
95°	—	—	78,8 „

2. Bei steigender Azidität vermindert sich der Wasserstoffgehalt des Eisens. Die erhaltenen Eisenniederschläge zeigen mit zunehmender Säure immer weniger Neigung zum Abblättern und haften immer fester auf der Unterlage.

Mit steigender Temperatur und steigender Azidität vermindert sich gleichfalls der Wasserstoffgehalt des Eisens.

3. Die Verminderung der Stromdichte verkleinert auch bei wechselndem Säuregehalt den Wasserstoffgehalt des Eisens.

V Einfluß des Eisengehalts der Lösung

Mit abnehmendem Eisengehalt nimmt die Ausbeute ab und gleichzeitig geht auch der Wasserstoffgehalt ein wenig zurück. Die Verhältnisse sind in Ferrochloridlösungen nahezu die gleichen wie in Ferrosulfatlösungen.

VI Das Abblättern beruht nicht auf dem Wasserstoffgehalt des Eisens selbst, sondern auf der relativen Differenz des Wasserstoffs in den ersten und späteren Schichten

Es geht aus diesen Versuchen also hervor, daß nicht allein die Temperatur, wie einige Forscher vermuteten, sondern auch der Säuregehalt des Elektrolyten sowie die Stromdichte die Eigenschaften des Elektrolyteisens wesentlich beeinflussen.

Lee konnte bei seinen Versuchen noch eine weitere, sehr interessante Beobachtung hinsichtlich der Stromausbeuten machen. Es zeigte sich nämlich, daß die zu Beginn der Versuche ermittelten hohen Ausbeuten bei folgenden Versuchen unter sonst gleichen Bedingungen nicht mehr zu erzielen waren.

Versuche ergaben, daß das Sinken der Ausbeuten bei der öfteren Benutzung des Elektrolyten zu beobachten war, obgleich die Verminderung im Eisengehalt des Elektrolyten unbedeutend war. Lee nimmt an, daß der Gehalt des Elektrolyteisens an Kohlenstoff die verminderte Stromausbeute an der Kathode etwa infolge verminderter Überspannung des Wasserstoffs an kohlenhaltigem Eisen hervorruft und stützt seine Annahme auf folgende Versuchsdaten:

Temperatur	Ausbeuten	C-Gehalt	Bemerkungen
18 °	30—33 %	0,0325 %	} Neue Anoden, neuer Elektrolyt
		0,0433 "	
		0,0373 "	} Alte Anoden, neuer Elektrolyt Neue Anoden, neuer Elektrolyt Alte Anoden, alter Elektrolyt
	70 %	0,0388 "	
	26 "	0,0889 "	
75 °	81 %	0,0072 ₀ %	} Neue Anoden, neuer Elektrolyt
		0,0073 ₈ "	
	63 "	0,152 "	} Alte Anoden, alter Elektrolyt
		0,167 "	

Mit dieser Auffassung kann sich der Verfasser nicht befrenden, denn Betts und Kern konnten bei der Bleiabscheidung aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung, obwohl in das Blei ebenfalls organische Substanzen mit eingehen, keine Verminderung der Ausbeute finden, sie empfehlen diese Lösung sogar als Voltameterlösung, da sie einen genaueren Wert ergeben soll als die Kupferlösung. Der Verfasser ist vielmehr der Ansicht, daß die Ursache der Verminderung der Stromausbeuten in dem Gehalt des Elektrolyten an Fe⁺-Ionen zu suchen ist.

Lee gibt selbst an, daß infolge Passivwerdens des Anodeneisens der Sauregehalt sich ändert. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß sich SO₄-Ionen bilden, die oxydierend auf die Fe-Ionen wirken. Wenn nun ein Teil der Stromarbeit zur Reduktion der Fe-Ionen benutzt wird, so muß dadurch die Ausbeute heruntergehen.

Es ist bedauerlich, daß Lee seinen Elektrolyten nicht auf den Gehalt an Fe-Ionen untersucht hat, denn dadurch würde er sofort Klarheit in die obwaltenden Verhältnisse gebracht haben.

Der Verfasser bestreitet auf Grund seiner Kenntnisse über die Abscheidung von Elektrolyteisen natürlich nicht, daß der Kohlenstoffgehalt des Elektrolyten eine wichtige Rolle bei der Abscheidung des Eisens spielt

Nachdem man erkannt hatte, daß der Wasserstoffgehalt des Eisens dessen physikalische Eigenschaften wesentlich beeinflußt, war das Bemühen der Forscher darauf gerichtet, die Wasserstoffionenkonzentration bei der Elektrolyse bzw. deren Abscheidung neben Eisen möglichst zurückzudrängen

Die Erfahrung hat gelehrt, daß es bei Verwendung sehr kleiner Stromdichten möglich ist, dichte und dicke Platten von Eisen herzustellen, ohne daß diese schichtenweise aufreißen und blättern. Aber die Ausführung dieser Bedingung ist doch mit Schwierigkeiten verbunden, denn wenn man nach Forster und Coffetti¹ z. B. eine neutrale Ferrosulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysiert, so scheidet sich bei einer Stromdichte unterhalb 0,1 Ampere pro qdm statt Eisen Ferrohydroxyd an der Kathode ab. Der Grund dafür ist, daß die Wasserstoffionen des Wassers leichter als Ferroionen entladen werden, und die aus dem Wasser zurückbleibenden OH^- mit Fe eine Fällung von Ferrohydroxyd geben. Durch geringen Zusatz von Schwefelsäure läßt sich die Abscheidung von Ferrohydroxyd zwar vermeiden, aber dadurch sinkt auch die Stromausbeute an Eisen

Will man daher mit sehr geringer Stromdichte Eisen fällen, so muß man darauf bedacht sein, die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung an der Kathode möglichst noch unter der des Wassers zu halten und durch geeignete Zusätze dafür sorgen, daß gegenüber der dadurch bedingten, an der Kathode herrschenden Hydroxytionenkonzentration diejenige der Ferroionen keinen solchen Betrag erreicht, daß das Löslichkeitsprodukt

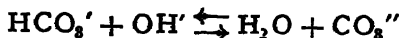
$$C_{\text{Fe}} \times C_{(\text{OH})^2}$$

überschritten würde. In der Praxis hat man sich hierfür folgender Mittel bedient.

1. Zufügung von Magnesiumsulfat bzw. etwas Magnesiumbikarbonat.
2. Zufügung von Ammoniumsalzen zu Ferrosulfat bzw. Ferrochlorid.
3. Zufügung von Natriumbikarbonat

1) Berl. Ber. 38, 2934.

Magnesiumsulfat muß die Dissoziation von Ferrosulfat zurückdrängen, die dadurch bewirkte Verminderung der Fe-Konzentration konnte durch Doppelsalzbildung noch gesteigert werden. Der Zusatz von Magnesiumbikarbonat regelt die OH'-Konzentration, welche im Elektrolyten nirgends eine größere werden kann, als dem Gleichgewicht



entspricht. Daß in diesem Gleichgewicht eine OH'-Konzentration besteht, welche auch mit beträchtlichem Fe oder Mg-Konzentration vereinbar ist, lehrt die Löslichkeit von Eisenoxydul in kohlensaurehaltigem Wasser.

Die gleiche regelnde Wirkung auf die OH'-Konzentration übt Natriumbikarbonat aus.

Die Wirkung der Ammoniumsalze beruht darauf, daß das Eisen nur oder hauptsächlich nur im komplexen Anion vorhanden ist, so daß die Fe-Konzentration an der Kathode ganz wesentlich vermindert ist.

Ein Bad, das unter die mit 1 bezeichneten Verfahren fällt, ist das Kleinsche. Dasselbe ist in dem galvanoplastischen Laboratorium der Expedition für die Anfertigung der russischen Staatspapiere in Petersburg in Anwendung und besteht aus gleichen Teilen einer 10prozentigen Lösung eines Gemisches von

Eisensulfat und Magnesiumsulfat,

deren spezifisches Gewicht 1,05 beträgt. Um das Bad vor einer Anreicherung an freier Säure zu schützen, werden Leinwandbeutelchen mit Magnesiumkarbonat in die Lösung gehängt. Die Stromdichte soll maximal 0,25 Ampere pro qdm betragen. Man erhält mit diesem Bad sehr schöne hellgraue Eisenniederschläge.

Lee hat dieses Verfahren nachgeprüft und dabei folgende Daten gewonnen:

Stromdichte Amp/qdm	Stromstärke Amp	Dauer Std	Spannung Volt	Abgeschiedenes		Ausbeute %	Analyse		Mittelwert %	Kohlenstoff %
				Cu g	Fe g		Subst g	H %		
0,25	0,75	173	0,55	152,9	134,1	99,7	6,1459	0,0536	0,0546	0,0211
0,20	0,60	147	0,50	104,55	91,3	99,3	6,4313	0,0556	—	—

Nach den Angaben Maximowitschs¹ erhält man ein gutes Eisenbad mit einer Lösung aus 20% Eisenvitriol und 5% Magne-

1) Zeitschr f Elektroch. XI, 52, 91.

siumsulfat, welcher man 25 g Natriumbikarbonat zusetzt, wobei sich ein schmutziggelber Schaum auf der Oberfläche bildete, der nach 3 Tagen in ein glanzend braunes Hautchen übergang. Die anfangs trübe Lösung hellte sich allmählich unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlags auf. Zweimal wöchentlich wurde Natriumbikarbonat in Portionen von 20—25 g dem Bad zugesetzt, die ganze Menge des in 4 Wochen verbrauchten Bikarbonats betrug 186 g, was genügen würde, um 300 g Eisenvitriol oder 25 % der Gesamtmenge des angewandten Eisens als Karbonat zu fällen. Unter dem Ferrihydrathautchen vor Oxydation geschützt, blieb die Lösung ganz klar, trübte und zersetzte sich jedoch an der Luft, besonders rasch beim Kochen. Die Menge des gelosten Ferrobikarbonats in einer Probe betrug 0,23 %.

Die Stromdichte betrug 0,2—0,3 Ampere pro qdm. Der erste Niederschlag war hellgrau, ohne Neigung zum Abblättern, jedoch brüchig und murbe. Jede folgende Eisenabscheidung zeigte eine Zunahme von Festigkeit und Biegsamkeit, bis schließlich nach 4 Wochen das Bad sein Optimum erreichte.

Das dann gewonnene Eisen zeigte eine Festigkeit für Zug bis 5180 kg/qcm und dabei ist es so biegsam, daß es sich scharf biegen läßt, ohne zu brechen. Seine Oberfläche ist seidengrau und frei von Vertiefungen. Bemerkenswert ist die hohe Stromausbeute von 97—99 %.

Ein frisch zubereitetes Bad gibt nie sogleich ein biegsames Eisen, sondern es ist vielmehr erforderlich, daß ein Strom von mäßiger Stärke lange Zeit hindurch geleitet wird.

Ein verdorbenes Bad läßt sich durch Einleiten von Kohlensäure nahezu wieder auf seine frühere Wirksamkeit bringen.

Lee erhielt bei der Wiederholung der Versuche folgende Daten:

	Stromdichte Amp/qdm.	Dauer Std.	Spannung Volt	Abgeschiedenes		Ausbeute %	Analysen		Mittelwert %	Kohlenstoff %	Mittelwert %
				Cu g	Fe g		Subst. g	H %			
1	0,30	26	1,10—0,80	8,55	7,50	100	2,7332 2,7385	0,0222 0,0213	0,0218	—	—
2	0,25	357	0,85—0,65	102,9	90,25	99,9	8,9552 8,9408	0,0187 0,0209	0,0198	0,0200 0,0264	0,0232
3	0,50	174,5	1,25—0,90	101,05	89,00	99,9	8,7642 9,9598	0,0307 0,0329	0,0318	0,0316 0,0280	0,0298
4	1,00	89	1,60—1,40	103,9	96,65	105,8	—	—	—	—	—
5	0,09	620	0,30	67,55	59,2	99,7	8,3649	0,00295	0,00295	—	—

Bei Versuch 1 war der Niederschlag grau, spröde und brüchig und leicht von der Kathode entfernenbar, zeigte aber nicht die geringste Neigung zum Abblättern. Bei Versuch 2 ist unter normalen Verhältnissen der Niederschlag mattgrau, ebenso bei Versuch 3. Bei diesem und dem folgenden Versuch war trotz der hohen Stromdichte keine Neigung zum Abblättern vorhanden, nur war das Eisen am Rande knospig. Während der Elektrolyse entwickelte sich Wasserstoff und der Niederschlag war schwammig und dunkel und war oxydhaltig.

Bei Versuch 5 war der Niederschlag silberhell glänzend und haftete fest auf der Unterlage. Es zeigt sich auch hier, daß mit steigender Stromdichte der Wasserstoffgehalt steigt. Zugleich zeigen die zeitlichen Änderungen bei den ersten zwei Versuchen keine Differenz im Wasserstoffgehalt, womit die Eigenschaft des Eisens, keine Neigung zum Abblättern zu zeigen, im Einklang steht.

Von den Verfahren, welche bei Gegenwart von Ammoniumsalzen die Abscheidung betätigen, ist zunächst das von Varrentrapp¹ zu erwähnen, der folgende Badzusammensetzung angibt:

135 g Eisenvitriol
100 „ Ammoniumchlorid
1 l Wasser

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 1,0 Volt, Stromdichte 0,2 Ampere.

Nach dem englischen Patent 4660/1895 von Hiorns verwendet man zur Eisenabscheidung ein Bad, das 45 g Eisenammoniumsulfat im Liter Wasser enthält und arbeitet mit 5 Volt Spannung, und zwar deckt man die Waren in diesem Bad rasch. Hierauf bringt man sie in ein zweites Bad, das

40 g Ferrosulfat
20 „ Ammoniumchlorid
in 1 l Wasser enthält.

Die Badspannung beträgt 1 Volt.

Das erste von Hiorns angegebene Bad ist identisch mit dem von Skrabal angegebenen, nur mit dem Unterschied, daß letzterer mit Platinanoden arbeitet. Lee, der dieses Verfahren unter Verwendung einer reinen Eisenanode und Kupferkathode nachprüfte, gibt folgende Daten an.

¹) Dingl. Polyt. Journ. 187, 150

Stromdichte Amp /qdm	Dauer Std	Spannung Volt	Abgeschied		Aus- beute %	Analyse		Mittel- wert %	Koh- len- stoff %	Mittel- wert %
			Cu g	Fe g		Subst g	H %			
6	0,25	162	0,45	48,60	41 70	97,60	5,8400 1,2143	0,00334 0,0129	0,00334	—
7	0,40	16	0,55	7,00	6,10	99,03	1,4659 0,0115	0,0122	—	—
8	0,50	51	0,60	30,45	26,60	99,40	4,0069 6,8559	0,0078 0,00769	0,0078	0,0317
9	0,50	144	0,60	66,95	58,30	99,04	7,8485 6,7468	0,0131 0,0241	Oben Mitte Unten	—

Hicks und O'Shea¹ empfehlen ein Bad, welches

50 g Ferrochlorid

42 „ Chlorammonium

in 1 l Wasser enthält.

Die Stromdichte beträgt 0,2 Ampere pro qdm bei einer Spannung von 0,7 Volt Burgeß und Hambuechen² benutzen als Elektrolyt eine Lösung aus Eisenvitriol und Ammonsulfat bei einer Stromdichte von 0,65 bis 1,1 Ampere pro qdm und einer Temperatur von 30°. Das nach ihren Angaben erhaltene Eisen zeigt folgenden Gehalt an Fremdstoffen:

Probe 1. 0% S, 0,013% Si; 0,004% P, 0% Mn, 0,012% C, 0,0072% H.

Probe 2. 0,001% S; 0,003% Si; 0,002% P, 0% Mn, 0,033% C, 0,0083% H.

Lee, der mit einem Elektrolyten aus gesättigter Ferroammoniumsulfatlösung bei einer Temperatur von 30° arbeitete, erhielt folgende Daten:

Stromdichte Amp /qdm	Stromstärke Amp	Dauer Std	Spannung Volt	Abgeschied		Aus- beute %	Analyse		Mittel- wert %	Kohlen- stoff %
				Cu g	Fe g		Subst g	H %		
1,0	2,9	98	0,70	333,5	292,05	99,7	9,9950 10,8675	0,0082 0,0090	0,0086	0,0155
1,0	2,0	245	0,70	550,5	481,55	99,5	—	—	—	—

1) Electrician 1895, Nr 910, S 843

2) Electroch Ind 2, 184

Die Niederschläge waren von tadelloser Beschaffenheit, silberhell glänzend. Die Neigung zum Rosten war gering, nur in den Vertiefungen, die durch Gasblaschen entstanden waren, trat Oxyd beim Trocknen auf.

A Ryss und A Bogomolny¹ haben die elektrolytische Abscheidung des Eisens aus den wasserigen Lösungen seines Chlorurs und Sulfats ebenfalls untersucht und gelangten zu dem Ergebnis, daß mit steigender Stromdichte die Wasserstoffentwicklung sich vergrößert.

Ihre Studien interessieren vor allem wegen der Feststellung der Einflüsse der verschiedenen Zusätze zu Ferroammoniumsulfatbädern, worüber nachstehende Tabellen (auf Seite 98, 99 und 100) Aufschluß geben.

Das von E. Merck angegebene Eisenbad (D. R. P. 126 899) hat folgende Zusammensetzung:

100 l Wasser
100 kg Ferrochlorid.

Der Elektrolyt wird auf 70° erwärmt und mechanisch bewegt. Die Stromdichte beträgt 3—4 Ampere pro qdcm. Der Patentanspruch geht dahin:

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von reinem Eisen aus Eisenchlorur, dadurch gekennzeichnet, daß man eine heiße Lösung von Eisenchlorur unter Bewegung des Elektrolyten oder der Kathode der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft.

Henry Victor Bertrand (D. R. P. 137 325) will mit einem Eisenbad, wie es nachfolgend beschrieben ist, gute Eisenniederschläge erzielen. In einem etwa 50 Liter fassenden, mit Wasser halb gefüllten Behälter aus Gußeisen werden 1 kg Bromkalium und 5 kg Salmiak gelöst. Der Lösung werden etwa 5 kg Eisenfeilspäne oder Guß- oder Stahlspäne zugesetzt und das ganze Bad unter ständigem Ersatz des verdampfenden Wassers etwa 4 Stunden lang gekocht, hierauf erkalten lassen und mit kaltem Wasser, ohne daß die Feilspäne entfernt werden, aufgefüllt. Das so hergestellte Bad hat eine unbegrenzte Dauer und genügt ein kurzes Erhitzen unter Zusatz von geringen Mengen von Bromkalium und Salmiak, um das etwa mit der Zeit trübe gewordene Bad wieder klar und gebrauchsfertig zu machen. Außer dem Bromkalium können auch andere Alkalibromide verwendet werden.

¹⁾ Z. f. Elektroch. 12, 697 u. ff.
Schlötter, Galvanostegie

Zusätze von Säuren und Salzen

Nr	Konzentration der (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₆	Strömdichte pro qdcm	Zusätze	Ausschen der Kathode und andere Bemerkungen
1	70 g auf 1 l H ₂ O	0,3—0,5	5 g Ameisensäure auf 1 l H ₂ O	Keine Eisenausscheidung, da der Elektrolyt sauer reagiert
2	desgl.	0,3—0,5	5 g Milchsäure auf 1 l H ₂ O	
3	desgl.	0,3—0,5	5 g Zitronensäure auf 1 l H ₂ O	
4	desgl.	0,3—0,5	5 g Kalium-Natriumtartrat auf 1 l H ₂ O	Reagiert im freien Zustand alkalisch, bei dem Zusatz ist der Elektrolyt sauer Kein Elektrolyseisen
5	desgl.	0,3—0,5	5 g Benzoesäure auf 1 l H ₂ O	Eisenniederschlag schwarz
6	desgl.	0,3—0,5	5 g salzylsaurer Natrium auf 1 l H ₂ O	Eisenniederschlag schwarz, Elektrolyt violett
7	desgl.	0,3—0,5	5 g essigsaurer Natrium auf 1 l H ₂ O	Schwarzer Niederschlag Bad weniger sauer
8	desgl.	0,3—0,5	5 g Chlorammonium auf 1 l H ₂ O	Große Locherbildung
9	desgl.	0,3—0,5	CO ₂ (Gas) durchgeleitet	Niederschlag wenig glänzend Feine Vertiefungen
10	desgl.	0,3—0,5	5 g Magnesiumsulfat auf 1 l H ₂ O	Niederschlag grauschwarz Feine Vertiefungen u Streifen
11	desgl.	0,3—0,5	5 g Natriumkarbonat auf 1 l H ₂ O	Poren und Vertiefungen
12	desgl.	0,3—0,5	5 g Natriumsulfid auf 1 l H ₂ O	Niederschlag schwarz, Bad alkalisch
13	desgl.	0,3—0,5	5 g Kaliumbromid auf 1 l H ₂ O	Oberfläche homogen, fett, glänzend Poren und Vertiefungen nach 50 Amp/Std
14	desgl.	0,3—0,5	5 g Borsäure auf 1 l H ₂ O	Poren und Vertiefungen, Neigung zur Abblatterung Bad schwach sauer

Zusätze von Alkoholen, Aldehyden, Ketonen usw

Nr	Konzentration der (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂	Stromdichte pro qdcm	Zusätze	Aussehen der Kathode und andere Bemerkungen
1	70 g auf 1 l H ₂ O	0,3—0,5	5 g Äthylalkohol auf 1 l H ₂ O	Niederschlag matt sammetartig, nach Aussehen, fühlt sich aber rauh an, Oxydation des Salzes eine Zeitlang verhindert
2	desgl	0,3—0,5	5 g Glycerin auf 1 l H ₂ O	
3	desgl	0,3—0,5	5 g Mannit auf 1 l H ₂ O	
4	desgl	0,3—0,5	5 g Aceton auf 1 l H ₂ O	Ovale Locherbildung, kaum bemerkbare Streifen, Verzögerung der Oxydation des Salzes
5	desgl	0,3—0,5	5 g Acetaldehyd auf 1 l H ₂ O	
6	desgl	0,3—0,5	5 g Rhodanmonium auf 1 l H ₂ O	Niederschlag ist sprode Starke Abblätterung Nach Aussehen an das Zinn erinnernd. HCN-Entwicklung Großer braunroter Niederschlag
7	desgl	0,3—0,5	5 g Anilin auf 1 l H ₂ O	In verdünnter H ₂ SO ₄ gelöst bis zur neutralen Reaktion auf Kongo- papier Dem Bade zugegeben reagiert dasselbe sauer
8	desgl	0,3—0,5	5 g Methyläthylester auf 1 l H ₂ O	Rauhe Oberfläche, unregelmäßige Streifen, Fe(OH) ₃ , fein verteilt
9	desgl	0,3—0,5	5 g Dimethylester auf 1 l H ₂ O	
II	desgl	0,3—0,5	Zucker	Das Aussehen der Kathode erinnerte an das Aussehen von metalli- schem Zinn Nähere Beobachtungen ergaben Je größer die Kon- zentration des Zuckers, um so mehr findet Abblätterung statt und um so größer ist der Glanz der Kathode Auf die Konzentration des (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ scheint es hier nicht anzukommen Der Ein- tritt der Abblätterung kann hinausgeschoben werden bei dem Bade 70 g kristallisiertes (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ Salz auf 1 l H ₂ O bei Hinzufügung von 10% Zucker Temperatur 45 bis 55°, Stromdichte nicht über 0,3 Amp pro qdcm Eine weitere Hinausschiebung bewirkt ein Zusatz von 5% Borsäure Eine völlige Verhinderung der Abblät- terung trat aber nicht ein.

Benennung	Zusätze	Aussehen der Kathode
FeCl_3 1 H_2O	50 g MgSO_4 auf 1 l H_2O	Glänzend, eine Schicht von 2 mm Dicke, ohne Poren und Vertiefungen, Oberfläche ziemlich glatt
esgl.	kein MgSO_4	
esgl.	50 g MgSO_4 auf 1 l H_2O	Glänzend, silberweiß, aber Poren und Vertiefungen wie gewöhnlich
esgl.	desgl.	Unregelmäßige Verteilung des Niederschlages, viele Streifen
esgl.	desgl.	
esgl.	desgl.	

Die Resultate bei 4, 5 und 6 waren ganz übereinstimmend, keine metallische Abscheidung, die Kathoden waren mit einer schwarzen Masse bedeckt. Ein Auswaschen der Kathoden war unmöglich, da die schwarze Masse an der Kathode sehr schlecht haftet

Benennung	Zusätze	Aussehen der Kathode.
FeCl_3 1 H_2O	—	Schwarz, eine ganz dünne Schicht ganz regelmäßig verteilt, später Streifen
esgl.	50 g MgSO_4 auf 1 l H_2O	
esgl.	50 g Na_2SO_4 auf 1 l H_2O	Schwarz glänzende Streifen
esgl.	50 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auf 1 l H_2O	Schwarz, unregelmäßige Verteilung des Niederschlages
esgl.	50 g MgCl_2 auf 1 l H_2O	Glanzend, silberweiß, Poren und Vertiefungen
esgl.	50 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ auf 1 l H_2O	Schwarz, unregelmäßig.
esgl.	50 g MgSO_4 auf 1 l H_2O	Unregelmäßige Verteilung, streifig

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung eines Ver Stahlungsbad es, dadurch gekennzeichnet, daß Eisen- oder Stahlspäne in einer wassrigen Lösung von Alkalibromid insbesondere Bromkalium und Salmiak etwa 4 Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht werden.

Verzinkung.

Die Verzinkung kommt fast nur für Eisenwaren in betracht und zwar dient hier der Zinküberzug als Rostschutzmittel. Hierzu ist das Zink hervorragend befähigt, weil es in Berührung mit Eisen bei Gegenwart von Feuchtigkeit in der entstehenden galvanischen Kette Lösungselektrode, das Eisen hingegen negativer Pol wird. Es wird demnach das Zink oxydiert, während am Eisen Wasserstoff auftritt und allenfalls vorhandene Eisenoxyde reduziert werden. Um das Eisen nachhaltig vor dem Rosten zu schützen, erzeugt man einen starken Zinkniederschlag.

Im allgemeinen nimmt man an, daß pro qm Eisenfläche 45—300 g Zink niedergeschlagen werden, was einer Dicke von 0,006—0,043 mm gleichkommt.

Wenn man bedenkt, daß nach Pettenkofers eingehenden Versuchen die Abnützung bei Zinkdächern innerhalb eines Zeitraumes von 27 Jahren 0,042 kg pro qm beträgt, so ist es klar, daß die heutige, vielfach noch angewandte Feuerverzinkung höchst unökonomisch arbeitet im Gegensatz zur galvanischen Verzinkung, mit der man die Auflage je nach dem Verwendungszweck genau regeln kann.

Für die galvanische Verzinkung sind sowohl saure wie alkalische Bäder vorgeschlagen worden, und beide mögen unter Innehaltung gewisser Bedingungen gute Niederschläge liefern. Die Schwierigkeiten, die auftreten können, bestehen

1. in der Bildung von Zinkschwamm,
2. in unvollständigem Überzug des Gegenstands infolge ge-

welche etwa durch Störung der Kristallisation des Zinks die Schwammbildung hervorruft

Mylius und Fromm¹ führten den Nachweis, daß der schwammige Zinkniederschlag unter Verbrauch von Sauerstoff gebildet wird und stets Oxyd oder basisches Salz enthält, dadurch daß schwammförmiges Zink nicht in Quecksilber ohne Hinterlassung eines Rückstandes von Oxyd oder basischem Salz gelöst werden kann, wenn auch ihre Menge meist erheblich weniger als 1 % beträgt. Ferner konnten sie nachweisen, daß die Bildung des Zinkschwamms durch Oxydationsmittel hervorgerufen wird.

10 proz. neutrale Zinksulfatlösung, welche 0,01 % Wasserstoffsuperoxyd enthält, zeigte bei einer Stromdichte von 1 Ampere auf 1 qdm die Schwammbildung schon nach 2 Minuten. Enthält die Lösung an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd 0,1 % Zinknitrat, so erhält man schon in einer Minute einen grauschwarzen Beschlag von oxydhaltigem Zink. Eine Kathode aus Zinkblech an einzelnen Stellen mit sauerstoffhaltigem Terpentinol betupft, läßt bei der Elektrolyse an diesen Stellen sogleich grauschwarze Flecken auftreten, die ersten Anfänge von Zinkschwamm, während die bei allen diesen Versuchen benutzte Zinksulfatlösung ohne Oxydationsmittel stundenlang Niederschläge von glattem, weißem Zink lieferte.

Das schwammförmige Zink entsteht nur dann, wenn die Bedingungen zur Ablagerung von Zinkoxyd vorhanden sind, andernfalls bildet sich das Produkt nicht. 10 proz. Zinksulfatlösung, welche absichtlich durch aufgeschlammtes Oxyd trübe gemacht war, ergab an einer Kathode aus Zinkblech bei einer Stromdichte von 1 Ampere auf 1 qdm nach 5 Minuten graues, schwammiges Zink, jedoch nur in einem Streifen langs der Oberfläche der Flüssigkeit. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, daß beim Zusammentreffen von Zink, Wasser und Luft stets Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Ferner wird die Bildung des schwammhaltigen Zinks vermittelt durch die Gegenwart fremder Metalle, welche elektromotorisch die Oxydation des Zinks befördern.

Nahnsen² hat bereits mehrfach darauf hingewiesen, daß das Zink die schwammige Form am leichtesten annimmt, wenn die Lösung Verunreinigungen wie Kupfer, Arsen, Antimon usw. enthält. 10 proz. Zinksulfatlösung, welche 0,004 % Arsen als Ammoniumarsenit enthält, ließ schon nach einer Minute die Bildung

1) Z. f. anorg. Chemie 1895, IX, S. 144.

2) Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1891, 393

des porosen grauen Zinks erkennen, alsbald zeigte sich auch deutlich Wasserstoffentwicklung

Diese Tatsache wird dadurch erklärlich, wenn man sich vor Augen halt, daß das Zink die Wasserstoffentwicklung durch seine hohe Überspannung erschwert, und kommen nun an der Kathode Metallteilchen negativeren Charakters zur Abscheidung, so wird an ihnen die Wasserstoffentwicklung viel leichter einsetzen und es werden in der Umgebung solcher Metallabscheidungen Hydroxylionen verbleiben und Zinkhydroxyd wird sich um so eher und um so rascher abscheiden können, je mehr das Metall die Wasserstoffabscheidung erleichtert

Man hat aus der Beobachtung, daß die Bildung von Zinkschwamm häufig eine Begleiterscheinung der Abscheidung von Wasserstoff neben Zink aus Zinksalzlösungen ist, geschlossen, daß der Wasserstoff bei dieser Bildung mitwirkt. Die obigen Darlegungen erklären den inneren Zusammenhang zwischen Wasserstoffentwicklung und Zinkschwammbildung und dürfte daher die Annahme eines weiteren Einflusses des Wasserstoffs ebenso unhaltbar sein wie jene, daß Chlor, Jod, unterchlorige Säure die Bildung des grauen Zinks dadurch verhindern, daß sie den schädlichen Zinkwasserstoff zerstören. Ihre Wirkung ist lediglich darauf zurückzuführen, daß sie saurebildend wirken.

Die gleiche Erklärung gilt (Siemens & Halske in ihrem D. R. P. 66592) für den Einfluß der Halogene oder anderer Verbindungen, wie unterchlorige, unterbromige Säure, Glykolchlorhydrine, die bei der Elektrolyse von neutralen oder schwachsauren Zinksulfatlösungen die Bildung von Zinkschwamm verhindern.

Mylius und Fromm zogen als erste den Schluß, daß sich das schwammige Zink niemals aus sauren Lösungen abscheiden darf und sie können dessen Bildung gänzlich verhindern, wenn für eine saure Reaktion der Zinksulfatlösung gesorgt wird. So lange die konzentrierte Zinksulfatlösung etwa 0,016 % freie Schwefelsäure enthält, ist die Lösung für die Elektrolyse geeignet. Dabei muß aber eine fortwährende Durchmischung der Flüssigkeit stattfinden, da sie infolge der ungleichen Wanderung der Ionen an der Kathode sehr stark verdünnt wird und in verdünnter basischer Lösung die Bildung des porosen Niederschlags eine normale Erscheinung ist.

Endlich ist die Stromdichte auf die Bildung des grauen Zinks noch von Einfluß. Sie kann nur dann vermieden werden, wenn man als Stromdichte an der Kathode mindestens 1 Ampere auf 1 qdm benutzt. Dies steht im Einklang mit Kilianis Beobachtung,

daß die Oxydbildung (und Wasserstoffentwicklung) um so starker auftritt, je geringer die Stromdichte ist

Die Arbeit von Forster und Gunther¹ über die Elektrolyse von Zinkchloridlösungen und über die Natur des Zinkschwamms bestätigt die Ansicht, daß die Bildung des Zinkschwamms nicht eine Folge der Entstehung von Zinkwasserstoff sei, sondern durch die Ausscheidung basischer Zinksalze und durch Zinkoxydhydrat hervorgerufen wird, letzteres geschieht aber stets dann, wenn neben den Zinkionen Wasserstoffionen in solchen Mengen entladen werden, daß dadurch die Konzentration der dabei an der Kathode zurückbleibenden Hydroxylionen das Löslichkeitsprodukt von basischem Zinksulfat oder -chlorid oder von Zinkhydroxyd überschritten wird. Scheiden sich diese Salze neben metallischem Zink an der Kathode aus, so stören sie dessen Kristallisation und verursachen die Absetzung lockerer, schwammiger Metallmassen.

Von großem Interesse für diese Anschauung ist der Einfluß neutraler Oxydationsmittels in neutraler Zinklösung auf die Schwamm-bildung. Insofern sie als Depolarisatoren wirken, befördern sie die Entladung von Wasserstoffionen, aber nur, wenn der durch ihre Betätigung in die Lösung zurückgeführte Wasserstoff hier nicht die Konzentration der Wasserstoffionen erheblich erhöht, werden sie auch die Entstehung schwammförmigen Zinkes begünstigen. Im anderen Falle wird der in die Lösung an die Kathode im Ionenzustand zurückkehrende Wasserstoff mit den hier zurückgebliebenen Hydroxylionen Wasser bilden und den Zinkschwamm verhindern. Zu den Oxydationsmitteln der ersten Art gehört Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniumnitrat. Ersteres bildet mit kathodischem Wasserstoff Wasser, die NO_3^- -Ionen des letzteren unter anderem NH_4^+ -Ionen, welche zur Erhöhung der Konzentration der Hydroxylionen an der Kathode beitragen.

Mylius u. Fromm fanden in ihnen in der Tat Beförderer der Bildung des Zinkschwamms. Das Wasserstoffsuperoxyd verliert in schwachsaurer Lösung diese Art der Wirksamkeit, Ammoniumnitrat in $\frac{1}{10}$ n schwefelsaurer Lösung freilich nicht, offenbar, weil das durch Reduktion aus ihm an der Kathode entstehende Ammoniak gegenüber den hier vorhandenen Säuremengen überwiegt.

Neutrale Oxydationsmittel der zweiten Art, welche die Entstehung des Zinkschwamms nicht fördern, ihr vielmehr entgegenwirken, sind die Halogene und das Ammoniumsulfat. (Daß von

1) Zetschr. f. Elektroch. V, S. 16 ff

ersterem das Chlor die Schwammbildung nicht mehr hindert, sobald keine freien Wasserstoffionen mehr in der Lösung bestehen können, wurde schon oben dargetan) Die Wirkungsweise des Ammoniumpersulfats bei der Elektrolyse neutraler Zinksulfatlösungen ist ebenso wie diejenige der freien Halogene dem Verbleiben von Hydroxylionen in der Lösung entgegengerichtet Wenn das $S_2O_8^{2-}$ -Ion mit freier werdendem Wasserstoff in Wechselwirkung tritt, so entstehen 2 HSO_4^- -Ionen bzw je 2 H und 2 SO_4^{2-} -Ionen. Jene bilden alsbald mit etwa vorhandenen Hydroxylionen Wasser.

Forster u Gunther konnten tatsächlich feststellen, daß auf Zusatz einer neutralen Lösung von Ammoniumpersulfat zu einer eben solchen von 250 g Zinkvitriol im Liter bei Elektrolysen mit einer Stromdichte von 100 Ampere pro qm nur glattes, hellgraues Zink und keine Spur von Zinkschwamm entstand, auch als die Lösung 1 % Ammoniumpersulfat enthielt und sie eine Stunde lang dem Einfluß des Stromes unterworfen wurde Im Gegensatz hierzu zeigte eine neutrale Zinksulfatlösung von obigem Gehalt und bei der gleichen Stromdichte nach Zusatz von 0,025 % Wasserstoffsuperoxyd schon nach 10 Minuten deutlich Zinkschwamm auf der Kathode. Von anderen neutralen Oxydationsmitteln hat nach Schnabels Angabe Ashcroft in Kaliumchlorat und in Kaliumpermanganat Salze gefunden, welche der Bildung von Zinkschwamm entgegenwirken Bei Gegenwart von 0,1 g Permanganat, in einer neutralen Lösung von 250 g Zinkvitriol im Liter entstand bei Stromdichten von 100—150 Ampere pro qm kein schwammiges, sondern schon metallisches Zink, solange Permanganat vorhanden war Dasselbe wurde nur langsam reduziert, dabei scheidet sich Mangandioxyd ab, welches Zinkoxyd zu binden und mit sich zu reißen scheint, so daß es dadurch vielleicht daran verhindert wird, storend in die Kristallisation des elektrolytischen Zinkes einzugreifen, denn eigentlich sollte Kaliumpermanganat nach obigen Darlegungen die Entstehung von Zinkschwamm in neutraler Lösung befördern, da bei seiner Betätigung KOH^- , also OH^- -Ionen an der Kathode entstehen

Den gleichen Einfluß wie Kaliumpermanganat übt das Mangandisulfat aus

Für die Erzielung schwammfreier Zinkniederschläge in neutraler bzw schwachsaurer Lösung ergeben sich demnach folgende Bedingungen:¹

1. Es ist eine sehr weitgehende Abwesenheit aller Metalle erforderlich, welche negativer sind als Zink

1) Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen, S 290.

2 Die die Kathode bespulende Lösung muß einen gewissen schwachen Sauregehalt besitzen, daher muß, da durch an der Kathode stets stattfindende Wasserstoffentwicklung fortwährend Saure verbraucht wird, für dauernde Nachlieferung von Saure gesorgt und durch lebhaftige Bewegung des Elektrolyten vermieden werden, daß Anteile von ihm an der Kathode neutral oder basisch werden.

3 Die Stromdichte an der Kathode darf nicht allzu klein sein man schlägt das Zink zweckmäßig mit 0,01 — 0,03 Ampere pro qcm nieder

4 Der Gehalt des Elektrolyten an Zinksulfat oder -chlorid soll nicht zu niedrig sein, eine Konzentration von 40—60 g im Liter ist eine ausreichende

Aus alkalischen Lösungen erhält man zu Beginn der Elektrolyse fast immer weißes, schwach glanzendes Zink, aber bei fort-dauernder Stromeinwirkung tritt auch hier Zinkschwammbildung auf, obwohl doch anzunehmen ist, daß in den zur Verwendung kommenden stark alkalischen Bädern die Ausscheidung von Zinkhydroxyd unmöglich ist Diese Erscheinung wird erklärlich, wenn man sich vor Augen halt, daß außer in hoch konzentrierten Lösungen fast gar kein Zinkat, sondern nach Hantzsch¹ meist kolloidales Zinkhydroxyd vorhanden ist Er stützt seine Annahme auf folgende Experimente. Eine Lösung von



hat fast die gleiche spezifische Leitfähigkeit, wie $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7 \text{NaOH}$, wenn die Verdünnung mehr als 200 g im Liter beträgt Mit steigender Konzentration ist sie anfangs etwas kleiner — es ist also vermutlich Zinkat vorhanden —, sie steigt aber schnell an und es fällt Zinkhydroxyd aus. Kochen oder Natriumchloridzusatz bewirkt Fällung, eine Erscheinung, die entweder als eine gewöhnliche Kolloidfällung durch Salzzusatz oder aber als eine Folge von (vielleicht mit einer Hydrolyse im Zusammenhang stehende) Massenwirkung des Na-Ions aufgefaßt werden kann Für die bei der elektrolytischen Zinkabscheidung in Frage kommenden alkalischen Lösungen ist demnach wahrscheinlich, daß sie kolloidales Zinkhydroxyd und Zinkat enthalten Das Vorhandensein von kolloidalem Zinkhydroxyd würde eine Erklärung für die Abscheidung von weißem glänzendem Zink aus alkalischen Zinkbädern liefern

Es ist bekannt, daß Kolloide und zwar ausschließlich positive Kolloide die elektrolytische Abscheidung der Metalle in dichter,

1) Zeitschr. anorg. Chem. 30, 298, 1902

kohärenter und glänzender Form wesentlich begünstigen. Zu dieser Art Kolloiden gehört das Zinkhydroxyd und es läßt sich die Abscheidung glänzenden Zinkes durch seine Anwesenheit erklären. Was die Ursache zur Schwammbildung betrifft, so sind zwei Fälle möglich. Entweder wird das kolloidale Zinkhydroxyd, weil positiv, durch die Einwirkung des Stroms an der Kathode zur Abscheidung gelangen, oder die Ausfällung konnte durch die an der Kathode vorhandenen Natriumionen, die infolge größerer Wanderungsgeschwindigkeit dort in erhöhter Konzentration vorhanden sind, bedingt durch Massenwirkung dieses Ions, stattfinden. Diese Abscheidung gibt den Anstoß zur Zinkschwammbildung.

Was die geringe Streuung der sauren Zinkbäder anbelangt, so hat man sich durch Benutzung von Anoden, die möglichst der Form der Ware angepaßt sind, geholfen. Die komplexen Zinksalzlösungen weisen eine erheblich größere Stromlinienstreuung auf wie die der einfachen Salze. Als für die Verzinkung wichtiges Komplexsalz kommt das Kaliumzinkcyanid in Frage. Wenn sich trotz dieser Eigenschaft die cyanalkalischen Zinkbäder geringerer Verwendung wie die sauren in der Galvanostegie erfreuen, so liegt der Grund wohl in erster Linie daran, daß in cyanalkalischen Bädern nur mit geringen Stromdichten gearbeitet werden kann. Ferner fällt ins Gewicht, daß die Zinkabscheidung in cyanalkalischer Lösung nur 50—55 % der theoretischen Menge beträgt, während sie in sauren Zinkbädern nahezu der theoretischen entspricht.

Über die Konzentration der sauren Zinkbäder läßt sich im allgemeinen folgendes sagen. In der Praxis schwankt der Gehalt an Zinkvitriol zwischen 100—200 g pro Liter. Eine höhere Konzentration wird für galvanische Zwecke im allgemeinen nicht beliebt, da mit steigender Konzentration die Leitfähigkeit sinkt. Auch kommt dann in betracht, daß bei größeren Gegenständen, wo die Unterschiede in der Stromdichte mehr in Erscheinung treten, die zinklosende Wirkung des Zinkvitriols sich geltend macht. Diese wird besonders dann merkbar, wenn man bei den Gegenständen wegen gleichmäßigerer Verteilung des Zinkniederschlags die Stromzuführungsstellen wechselt, wobei bei hochkonzentrierten und warmen Bädern der Fall eintreten kann, daß das abgeschiedene Zink nach dem Wechsel an Stellen niedriger Stromdichten wieder gelöst wird. Doch haben verschiedene Autoren mit wesentlich höheren Konzentrationen gearbeitet. So benutzte beispielsweise Nahnsen

(D R P 71155) Zinksalzlösungen, die 370 g Zinkvitriol pro Liter enthielten und Lindemann (D R P 81640) arbeitete mit Lösungen von 500 g Zinkvitriol pro Liter Vorerwähnte Verfahren betreffen allerdings die elektrolytische Zinkgewinnung aus wässriger Lösung, aber schließlich ist damit erst recht bewiesen, daß sie auch für galvanostegische Zwecke verwendbar sind Die Stromdichte bei diesen stark konzentrierten Bädern betrug bis zu 700 Ampere pro qm. Bei normal zusammengesetzten Zinkbädern, d h solchen, die ca 200 g Zinkvitriol im Liter enthalten, arbeitet man gewöhnlich mit einer Stromdichte von 100 Ampere pro qm

Wie im vorhergehenden schon gesagt wurde, ist die Streuung der Zinksalze sehr gering Man sucht diese in Zinkbädern dadurch zu fördern, daß man noch andere Metallsalze darin löst Welche Salze sich in der Praxis am besten bewahrt haben, ergibt sich aus den nachfolgenden Badzusammensetzungen

Lange bevor die vorstehend angegebenen Leitsätze für die elektrolytische Zinkabscheidung allgemein bekannt waren, sind von Langbein und Pfanhauser Zinkbäder in den freien Verkehr gebracht worden, die allen billigen Anforderungen der Industrie genugten Langbein¹ empfiehlt folgendes Zinkbad

20 kg Zinkvitriol, kristall chem rein,
4 „ Natriumsulfat, „
1 „ Chlorzink, chem rein,
0,5 „ Borsäure, kristall,
100 l Wasser

Als Stromverhältnisse gibt er folgende an

Stromdichte 0,5, 0,75; 0,95, 1,15, 1,25, 1,45, 1,90 Ampere,

Spannung 1,1, 1,5, 1,8, 2,2; 2,4; 2,7, 3,7 Volt

bei 10 cm Elektrodenentfernung und 18° Celsius,

bei 45° Celsius

Stromdichte 0,7, 0,8, 1,0, 1,1, 1,4, 1,55, 1,8, 2,75 Ampere,

Spannung 0,9; 1,05, 1,25, 1,4, 1,8; 2,0, 2,3, 3,5 Volt

Zur Bereitung des Bades werden der Zinkvitriol, das Chlorzink und Glaubersalz in lauwarmem Wasser gelöst, ein Teil dieser Lösung auf 90° erhitzt und in diesem die Borsäure gelöst und mit der anderen Badflüssigkeit vermischt Ein Zusatz von 25—30 g Dextrose pro Liter Bad ist empfehlenswert, weil diese, als Kolloid wirkend, dem Zinkniederschlag eine weiße Farbe zu erteilen vermag Die Reaktion des Bades muß schwach sauer gehalten werden, so daß sich blaues Lackmuspapier intensiv rotet, Kongopapier

¹) Handbuch S. 413.

aber noch nicht deutlich geblaut wird, sondern höchstens einen Übergang in einen blaulichen Schein erkennen läßt. Allmählich verliert das Bad seine saure Reaktion und arbeitet dann weniger gut. Durch Zusatz von reiner verdünnter Schwefelsäure muß es dann wieder auf die angegebene Reaktion gebracht werden. Für flache Gegenstände kann man das Bad in kaltem Zustande arbeiten lassen, handelt es sich aber um Verzinkung profilierter Gegenstände, so ist ein Anwärmen des Bades auf $40-50^{\circ}\text{C}$ empfehlenswert.

Ein zweites ebenfalls von Langbein¹ angegebenes Zinkbad hat folgende Zusammensetzung

4 kg Chlorzink, chemisch rein,
2,5 „ zitronensaures Natron, kristall,
3 „ Chlorammon,
100 l Wasser

Die Herstellung des Bades erfolgt durch einfaches Lösen der Bestandteile in der angegebenen Menge nicht zu kalten, am besten lauwarmen Wassers. Betreffs der Reaktion dieses Bades gilt das gleiche, was bei der vorigen Formel angeführt wurde.

Pfanhauser² empfiehlt für die Verzinkung folgendes Bad

1 l Wasser,
150 g Zinksulfat,
50 „ Ammonsulfat

Stromdichte	Badspannung bei 15 cm Elektrodenentfernung	Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung der Elektrodenentfernung
0,3 Ampere	1,0 Volt	0,25 Volt
0,5 „	1,4 „	0,41 „
0,75 „	1,9 „	0,61 „
1,0 „	2,5 „	0,83 „

Der spezifische Badwiderstand beträgt $1,62\ \Omega$, die Stromausbeute 100%. Voraussetzung obiger Verhältnisse ist eine Badtemperatur von $15-20^{\circ}\text{C}$, der Temperaturkoeffizient ist 0,0198, die Niederschlagsstärke bei 1 Ampere Stromdichte 0,0173 mm. Ein zweites von Pfanhauser³ angegebenes Zinkbad hat folgende Zusammensetzung

1 l Wasser,
100 g Zinksulfat,
25 „ Chlorammon und
40 „ zitronensaures Ammon

1) Handbuch S. 414

2) Elektroplattierung S. 488

3) Elektroplattierung S. 494

Die Stromverhältnisse hierbei sind folgende

Stromdichte	Badspannung bei 15 cm Elektrodenentfernung	Anderung der Badspannung für je 5 cm Änderung der Elektrodenentfernung
0,5 Ampere	1,1 Volt	0,39 Volt
0,75 „	1,05 „	0,59 „
1,0 „	2,2 „	0,79 „

Badtemperatur 15—20° C, spezifischer Badwiderstand 1,59 Ω , Temperaturkoeffizient 0,023, die Stromausbeute und die Niederschlagsstärke ist dieselbe wie beim vorhergehenden Bade. Man erhält noch bessere Resultate, wenn man diese Bäder auf 40—50° C erwärmt. Es gelingt so, kurze Rohre und größere Eisengußstücke zwischen planen Plattenanoden zu verzinken. Als Anoden wählt man 5—10 mm starke Zinkplatten, und zwar gilt als Bedingung, daß die Anoden die gleiche Ausdehnung in Länge und Breite besitzen müssen wie die Bleche.

Für ein alkalisches Zinkbad gibt Langbein¹ folgende Zusammensetzung an

60 g Atzkali,
10 „ Chlorzink,
20 „ Chlorammon,
1 l Wasser

Bei der Bereitung des Bades verfährt man in der Weise, daß man der Lösung von 60 g Atzkali in 500 ccm Wasser die Lösung des Chlorzinks und Chlorammoniums in 500 ccm unter Umrühren zugießt, bis der sich anfänglich bildende Niederschlag wieder gelöst ist. Man arbeitet bei diesem Bad mit einer Spannung von 3 Volt und es ist erforderlich, daß die Waren öfter durchgekratzt werden, weil sich, wie schon einleitend bemerkt, in alkalischen Bädern leicht Zinkschwamm bildet.

Zur Erzeugung eines weißen und sehr gleichmäßig deckenden Zinkniederschlags hat sich der Zusatz von stickstoffhaltigen Stoffen, insbesondere von Pyridinbasen vorzüglich bewährt. Nach dem Patent der Langbein-Pfanhauser-Werke, Akt.-Ges., Nr. 151336 verfährt man bei Ausführung des Verfahrens in folgender Weise: Man löst 10 g Zinkchlorid und 10 ccm Pyridin in ungefähr 1 l Wasser und fügt der so gewonnenen Lösung soviel Salzsäure zu, bis das auf dem Zinksalz und Pyridin entstandene Doppelsalz sich gelöst hat. Zur elektrolytischen Abscheidung des Zinks aus dieser Lösung ist eine Stromstärke von nicht über 0,2 Ampere pro qdm

2) Handbuch 1898, S. 337

notwendig Bei zunehmender Konzentration der Flüssigkeit steigt das Maximum der verwendbaren Stromstärke

Der Patentanspruch lautet Verfahren zur Herstellung galvanischer Zink- oder zinkhaltiger Niederschläge unter Zusatz von stickstoffhaltigen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten eine Lösung von Pyridinbasenverbindungen zugesetzt wird.

Dieses Bad hat gegenüber anderen Zinkbädern den großen Vorteil, daß es gleichmäßig und gut deckt und auch in die Tiefen gut arbeitet Wahrscheinlich beruht letzteres Verhalten darauf, daß das Pyridin mit dem Zinksalz eine Komplexverbindung eingeht, in der das Zink als Anion vorhanden ist Das Zink wird demnach zum Teil sekundär zur Abscheidung gelangen Auf das Vorhandensein von Pyridin wird auch die hellere Farbe des Niederschlags zurückzuführen sein

Jules Meurant (D R P 154492) erblickt einen besonderen Vorteil im Zusatz von irgend einer Gummiart zu den Zinkbädern und zwar empfiehlt er arabisches Gummi, Arabin, Kirschgummi, Bassorin u dergl Als Zinkbad wird folgende Zusammensetzung angegeben

Man nimmt 5 kg einer 50 proz Zinkchloridlösung und gibt eine Lösung von 10 l Wasser mit $1\frac{1}{2}$ kg kohlen-saurem Natron hinzu, eine zweite Lösung besteht aus 3 kg Chlorammon auf 20 l Wasser Diese Lösung versetzt man mit 6 kg Gummiarabicum, nachdem sie zum Kochen gebracht wurde Hierauf gießt man beide Lösungen zusammen und läßt sie kurze Zeit aufkochen und verdunnt auf 100 l Die Verwendung von Gummi soll außer der besseren Haltbarkeit des Zinkniederschlags auf Eisen auch noch den weiteren technischen Vorteil besitzen, daß eine außerordentlich geringe Badspannung erforderlich ist, es genügen $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{4}$ Volt

Der Patentanspruch geht dahin Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen von Zink auf Eisen, dadurch gekennzeichnet, daß dem Bade eine Gummiart (arabisches Gummi, Kirschgummi u dergl) zugesetzt wird

Auf den Zusatz von Borsäure zu Zinkbädern hat Paweck verschiedene ausländische Patente erworben Mit Hilfe dieses Zusatzes läßt sich eine tadellose, rasche und starke Verzinkung von Gegenständen aus Eisen und anderen Metallen bewerkstelligen, ohne daß besondere Vorsichtsmaßregeln nötig wären und das Bad wird nahezu dauernd auf der für galvanische Zwecke zur Verhinderung des Zinkschwammes notwendigen Saurekonzentration gehalten Die Anwendung der Borsäure hat gerade bei Zinkbädern

den großen Vorteil, daß sie als schwache Saure die Anoden nicht angreift, so daß die Losung nie unter den dem Borsäuregehalt entsprechenden Säuregrad sinkt. Die Zinkabscheidung erfolgt aus borsäurehaltigen Bädern ohne Erwärmung und im allgemeinen ohne mechanische Bewegung des Bades. Nach dem französischen Patent 318163 können für die verschiedenen Zwecke verschiedene Gewichtsverhältnisse der Salze gewählt werden, beispielsweise empfiehlt sich folgendes Bad

17 kg Zinksulfat,
9 „ Borax,
170 l Wasser

Die hier interessierenden Patentansprüche lauten wie folgt

- 1 Verfahren zur elektrolytischen Zinkabscheidung und vorzugsweise zur Verzinkung von Eisenwaren oder anderen Metallen oder Metallegierungen, besonders von Eisenblechen und Massenartikeln, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozeß mit einem Bad durchgeführt wird, welches außer Metallsalz, wie Zinksulfat oder -chlorid und event. Leitsalzen wie Ammonium- oder Alkalisulfat, immer Borverbindungen, wie freie Borsäure oder Borate, beispielsweise Borate mit Säuren enthält
- 2 Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Bäder benutzt, mit welchen man die vorteilhaften Wirkungen der Borverbindungen erzielt, ganz oder teilweise durch eine starke Konzentration des Bades bis 20° Bé und darüber, erhalten durch einen passenden Zusatz von entsprechenden Zinksalzen
- 3 Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinkbäder, welche gemäß Anspruch 1 Borverbindungen enthalten, mit analogen Bädern oder anderen bekannten Zinkbädern nach irgend welcher Wahl und Folge kombiniert werden

In Deutschland wurden die Borsäurepatente von Paweck versagt, weil bereits Langbein im Jahre 1899 borsäurehaltige Zinkbäder benutzte und in den Handel brachte

Ein besonders Verfahren für Verzinkung haben Szirmay und Kollerich (englisches Patent 19659 vom Jahre 1900) angegeben. Nachdem bereits der Zusatz von Aluminium- und Magnesiumsalzen zu Zinkbädern bekannt war, haben sie einen Zusatz von Magnalium (einer Legierung von Aluminium mit Magnesium)

in Schwefelsaurelösung und Dextrose als besonders vorteilhaft empfunden. Das Zinkbad wird nach ihnen in folgender Weise zusammengesetzt

13 kg Zinksulfat,
1 „ schwefelsaures Magnalium,
3 „ Dextrose,
1000 l Wasser

Das Magnalium soll 15% reines Magnesium enthalten. Die Stromdichte soll 100 Ampere pro qm und die Spannung 4—4,5 Volt betragen. Außerdem wird in der englischen Patentschrift angegeben, daß die Bildung von geringen Mengen Schwefelkohlenstoff im Bade in Verbindung mit Magnalium den Vorteil hat, daß der Niederschlag in allen Fällen den Silberglanz behält und einen so intensiven Glanz zeigt, daß eine mechanische Nachbearbeitung des Zinkniederschlags vollständig wegfällt. Die Ansprüche gehen dahin

- 1 Ein neues oder verbessertes Verfahren zum Überziehen von Metallwaren mit Zink durch Elektrolyse, darin bestehend, daß sie in einem Bad behandelt werden, das aus einer Lösung von Zinksulfat in warmem Wasser und einer Lösung von Magnaliumsulfat und Dextrose, die getrennt in kochendem Wasser gelöst werden und nach der Abkühlung der Zinklösung zugesetzt werden, besteht, und daß man eine lösliche Anode von reinem, gewalztem Zink benutzt
- 2 Ein neues oder verbessertes Verfahren zum Überziehen von Metallwaren mit Zink durch Elektrolyse, darin bestehend, daß man bei dem Gebrauch eines Bades, welches aus einer Lösung von Zinksulfat in Wasser und Magnaliumsulfat in Dextrose besteht, die getrennt in kochendem Wasser gelöst und nach der Abkühlung der Zinklösung zugesetzt werden, die Menge der zuzufügenden Materialien (Magnaliumsulfat und Dextrose) in einem direkten Verhältnis zu der Größe der Oberfläche der Waren, welche dem Verzinkungsprozeß unterworfen werden sollen, zusetzt
- 3 Ein neues oder verbessertes Verfahren zum Überziehen von Metallwaren mit Zink durch Elektrolyse, gekennzeichnet durch den Gebrauch eines Bades, das aus einer Lösung von Zinksulfat besteht, welchem eine Lösung von Magnaliumsulfat zugesetzt wird
- 4 Ein neues oder verbessertes Verfahren zum Überziehen von Metallwaren mit Zink, wesentlich wie vorher beschrieben.

Es ist ohne weiteres klar, daß der Zusatz von Magnaliumsulfat zu Zinkbadern keine andere Wirkung haben kann, als der von Magnesium- und Aluminumsulfat. Die Wirkung des letzteren wurde gelegentlich des Abschnittes über Kolloide einer Würdigung unterzogen.

Nach Cowper-Coles¹ werden gute glänzende Niederschläge aus einer Lösung von

250 g Zinkvitriol,
31 „ Eisensulfat,
1 l Wasser erhalten

Das Eisensalz soll an der Anode die Entwicklung von Sauerstoff verhüten, indem es zu Ferrisalz oxydiert wird, das nun wieder an der Kathode die Entwicklung von Wasserstoff verhindern soll, indem es zu Ferrosalz reduziert wird. Das bis zu einer Stärke von 0,005 mm pro qm Eisenfläche niedergeschlagene Zink soll sehr fest haften. Einige unter dem Dampfhammer auf $\frac{1}{4}$ ihrer ursprünglichen Stärke reduzierte verzinkte Platten besaßen noch einen tadellosen Überzug. Der Verfasser hat diese Angaben nachgeprüft und gefunden, daß der aus der vorgenannten Lösung erhaltene Zinkniederschlag im auffallenden Licht weiß aussieht, während im reflektierten die kristallmische Struktur des Niederschlags an dem Glanz zu erkennen ist. Das Vorgesagte gilt aber nur dann, wenn der Elektrolyt auf Lackmus deutlich sauer reagiert. Der erhaltene Niederschlag ist nicht spröde und läßt sich gut biegen. Auffällig ist, daß der hohe Eisengehalt des Elektrolyten die Natur des Niederschlags nicht ungünstig beeinflusst, während gewöhnlich geringe Verunreinigungen an Eisensalzen bewirken, daß der Zinkniederschlag grau, unansehnlich und meist schwammig ausfällt. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei hoher Eisenkonzentration des Elektrolyten nicht mehr Zink, sondern eine Zinkeisenlegierung zur Abscheidung gelangt.

Eigenschaften und Prüfung der Zinkniederschläge.²

Die Eigenschaften, die den Wert des Zinküberzugs beeinflussen, sind folgende:

1. Dauerhaftigkeit des Zinks und Schutz des darunterliegenden Metalls gegen Anfressungen,

¹) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1896, S. 414

²) Nach Burgeß, Electroch. and Metall. Ind. III, 17

- 2 Haftintensität des Zinküberzugs am Grundmetall,
- 3 Zähigkeit und Biegsamkeit des Überzugs,
- 4 Zusammenhang, Dichtigkeit und Gleichmäßigkeit in Starke,
- 5 Widerstand des Zinks gegen Abschabung

Ein wohlbekannter und viel geübter Brauch der Prüfung des Zinkniederschlags auf Dauerhaftigkeit ist der des Tauchens der verzinkten Gegenstände in Kupfersulfatlosung. Die Tauchprobe wird ausgeführt, indem man den verzinkten Gegenstand in Kupfersulfatlosung (1 : 10) je eine Minute lang eintaucht, hierauf mit Wasser abspült und feststellt, nach wieviel Tauchungen sich auf dem Grundmetall ein zusammenhängender Kupferniederschlag bildet. Die Zahl derartiger Tauchungen, die ein Gegenstand aushält, wird als ein Zeichen für die Lebensdauer des Überzugs angesehen.

Diese Probe hat sich bis heute in der Praxis erhalten, denn sie ist einfach und an jedem Ort ohne große Vorbereitungen ausführbar, obwohl ihre Mängel offensichtlich sind. Burgeß urteilt darüber wie folgt: Wenn die Probe auch zufriedenstellend sein mag, um in groben Zügen die Dicke des Zinküberzuges auf Eisenwaren oder anderen galvanisierten Waren festzustellen, so ist dieselbe weit davon entfernt, in befriedigender Weise die relativen Werte der verschiedenen Zinkqualitäten zu zeigen. Ein Einwand gegen die Kupfersulfatprobe ist der, daß sie keine scharfe Reaktion anzeigt, wenn ein Teil des untenliegenden Eisens bloßgelegt worden ist, und daß sie den Zeitpunkt nicht genau angibt, wenn der ganze Überzug fortgefressen ist. Das Kupfersulfat wirkt nicht nur als eine starke Säure, indem es das Zink löst, sondern das sich zersetzende Zink verursacht durch galvanische Aktion einen Niederschlag von Kupfer auf jede bloßgelegte Stelle des Eisens und auf das Zink selbst. Das niedergeschlagene Kupfer wiederum bildet mit dem Zink ein sehr energisches galvanisches Element, wie ein solches wohl kaum unter praktischen Bedingungen erzeugt wird, und das eine anormal schnelle Zersetzung des Zinks verursacht. Burgeß und Szirmay haben einen Weg gezeigt, auf welchem man zu mehr den tatsächlichen Verhältnissen angepaßten Versuchsbedingungen gelangt.

Burgeß hat durch viele Versuche festgestellt, daß eine Lösung von 3,2%iger Schwefelsäure, die bei Zimmertemperatur zur Verwendung gelangen soll, sich hierzu am besten eignet. Der Grund, diese Stärke der Lösung zu nehmen, war, die korrodierende Einwirkung so schnell zu erreichen, daß Messungen in annehmbarer

Zeit, eine Stunde nicht viel überschreitend, auszuführen waren. Es ist wahrscheinlich, daß man den praktischen Verhältnissen um so näher kommt, je mehr die Lösung verdünnt wird, aber wo Zeitersparnis erforderlich ist, muß diese Saurekonzentration genommen werden. Für besondere Fälle in der Praxis, wo noch größere Schnelligkeit erforderlich ist, mag es angebracht sein, noch stärkere Lösungen zu verwenden.

Das Verhältnis, in welchem Zink sich vom Eisengegenstand lösen wird, hängt bis zu einem gewissen Grade von der Größe der Eisenoberfläche ab, die gleichzeitig mit dem Zink der Saure ausgesetzt ist. Wenn das Eisen vollständig mit Zink bedeckt ist, also kein Teil desselben mit der Lösung in Kontakt kommt, so wird das Zink selbst sich langsam lösen, wie die Tatsache beweist, daß ein massiver Zinkstab, der nicht in elektrischem Kontakt mit irgend einem Metall ist, sich nur sehr langsam lost, wenn er in Schwefelsäure getaucht wird. Es würde auch ungenau sein, ein Eisenblech, das elektrolytisch auf seiner Oberfläche und seinen Kanten verzinkt wurde, mit einem Muster zu vergleichen, das von einem galvanisierten Blech abgeschnitten wurde. Im letzteren Falle ist das Eisen an seinen Kanten freigelegt, während im ersteren Falle dies nicht so ist, und die Korrosionsprobe mit solch einem Muster würde fälschlicherweise einen Vorteil des elektrogalvanisierten Überzugs zeigen. Burgeß hat auch eine Reihe von Versuchen an elektro- und heißgalvanisierten Eisenblechen ausgeführt, um deren Widerstand gegen Korrosion festzustellen.

Das Ergebnis dieser unparteiischen Versuche sei hier mitgeteilt, da es vielleicht das in der Industrie noch immer herrschende Mißtrauen gegen die elektrolytische Verzinkung zu beseitigen vermag. Zunächst sei noch erwähnt, wie die Versuche ausgeführt wurden. In den meisten Fällen wurde dünnes, galvanisiertes Eisenblech von 129 qcm Oberfläche (2:5") verwendet. Jedes Muster wurde vor der Probe mit Wiener Kalk geschauert, um allen Schmutz und Fett wegzunehmen, was eventuell auf die Einwirkung der korrodierenden Lösung hatte Einfluß haben können. Das Muster wurde sorgfältig gewogen und dann in die 3,2 % ige Schwefelsäurelösung eingetaucht und darin während gewisser festgesetzter Zeiträume belassen, worauf es dann herausgenommen, gespult, geburstet, in Alkohol getaucht, getrocknet und wieder gewogen wurde. Der Gewichtsverlust, der auf diese Weise festgestellt wurde, zeigt die Schnelligkeit der Korrosion an. Die Eintauchungen wurden wiederholt, bis alles Zink entfernt war, oder soweit beseitigt, um

seine relative Widerstandsfähigkeit gegen die Korrosion feststellen zu können. Der Moment, in welchem alles Zink entfernt ist, kann sehr genau an dem Aufhören des schnellen Aufsteigens des Wasserstoffs festgestellt werden, und ebenso an dem sehr geringen Gewichtsverlust, der einsetzt, nachdem alles Zink gelöst ist. Das Verhältnis, in welchem das Eisen selbst in der Saure sich lost, ist sehr klein zu jenem, in dem sich das Zink in Kontakt mit Eisen lost, und das Eisen kann für eine beträchtliche Zeit in der Losung belassen werden, nachdem alles Zink entfernt ist, ohne merkbar an Gewicht zu verlieren. Durch das Gewicht des Musters vor und nach der Entfernung des Zinks kann leicht die Zinkmenge festgestellt werden, die zu Anfang darauf war. Dies kann mit ziemlicher Sicherheit, frei von Irrtumern, ausgeführt werden, um so mehr, als wenig oder gar kein Eisen sich lost, solange Zink gegenwärtig ist, und der Prozeß kann angehalten werden, sobald das Zink vollkommen entfernt ist. Die Zeitdauer, während welcher ein gegebenes Gewicht an Zink aushalt, dient dazu, um annähernd die Dauer des Zinks gegen Korrosion im allgemeinen anzugeben.

Um die relativen Werte verschiedener Zinküberzüge in bezug auf ihre Widerstandskraft gegen korrodierende Einflüsse zu zeigen, wurden 20 Muster präpariert und die Versuche in der schon beschriebenen Weise vorgenommen. Das Eintauchen wurde erst in Perioden zu 5 Minuten vorgenommen, solange, bis die Gesamtzeit des Eintauchens eine Stunde erreicht hatte. In der zweiten Stunde wurden 10 Minuten-Perioden, in der dritten Stunde 20 Minuten-Perioden und noch später 30 Minuten-Perioden angewandt. Der Verlust an Zink nach jedem Eintauchen wurde bis auf einen Bruchteil eines Milligramms festgestellt. Mit diesen Messungen konnte die Korrosionsrate des Zinks zu verschiedenen Zeiten ermittelt und die erhaltenen Resultate in den umstehenden Diagrammen (Fig. 8 a, b u. c) aufgezeichnet werden. Die Zeit in Minuten ist auf der horizontalen Achse gemessen und die Korrosionsrate in Milligramm pro Quadrat-zoll ($= 6,45 \text{ qcm}$) Oberfläche per Minute auf der vertikalen Achse. Vier Versuche wurden mit heißgalvanisierten Niederschlägen und 16 Versuche mit verschiedenen dicken elektrolytischen Niederschlägen ausgeführt und zwar mit Niederschlägen, die aus neutralen und leicht angesäuerten Losungen erhalten waren. Der Elektrolyt, der die Niederschläge geliefert hatte, bestand aus einer Lösung von Zinksulfat. Bei dem praktischen Verbrauch einer solchen Lösung wird es wünschenswert, von Zeit zu Zeit einen Zusatz von Schwefel-

saure zu machen, um der Bildung basischer Salze vorzubeugen. Aus den Versuchen kann man also auch den Effekt in bezug auf Dauerhaftigkeit des Zinkes sehen, der sich herausstellt, wenn freie Saure im Elektrolyten gegenwärtig ist. Die feuerverzinkten Bleche besaßen eine Zinkauflage von 268—300 g pro qm, während die

Auflage bei den elektrolytisch verzinkten Blechen von 85—365 g pro qm schwankte

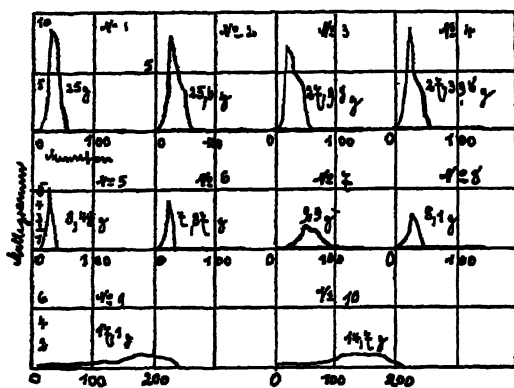


Fig 8a

Versuchsergebnisse 1—10

sind, ergeben sich auch genau gleiche Korrosionsdiagramme. In einigen Fällen, in denen die Muster vom gleichen Bleche geschnitten

wurden, gab es beträchtliche Differenzen an Zinkauflage, was von einer ungleichen Stromverteilung an den Kathoden herührt. Die Muster heißen galvanisierten Eisens, die mit 1, 2, 3 und 4 bezeichnet sind, zeigten verschiedenes Aussehen. Das eine Blech hatte viel größere Kristalle und Flimmer auf der Oberfläche, wie die anderen. Man sieht aus den Diagrammen dieser Muster, daß die Kor-

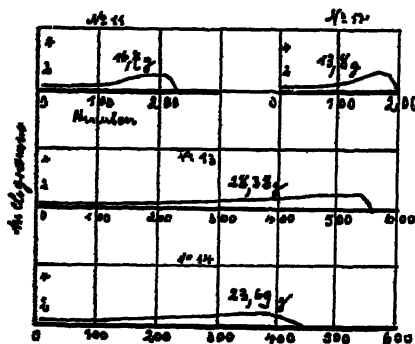


Fig 8b

Versuchsergebnisse 11—14

rosion sofort beim Eintauchen beginnt und rapid steigt bis zu einem verhältnismäßig hohen Wert, um dann zu sinken, je mehr das Eisen bloßgelegt wird. Diese Proben zusammen mit vielen anderen, die hier nicht aufgeführt sind, zeigen, daß das in heißem Prozeß erhaltene Zink in allen Fällen in weniger als einer Stunde vollständig entfernt war. Die verschiedenen Muster waren alle so ziemlich gleich an Zinkauflage und die Korrosionsraten sind auch

ziemlich gleichförmig. Die Diagramme sind maßgebend für das galvanisierte Eisenblech, wie man es gewöhnlich auf dem Markte findet.

Man sollte in betracht ziehen, daß die Nützlichkeit des Zinküberzuges nicht nach der Länge der Zeit zu bemessen ist, die erforderlich ist, um das Zink ganzlich zu lösen, sondern nach der Länge an Zeit, während welcher die Kurve zu ihrem Maximum kommt. Es gibt zwei Erklärungen für die Tatsache, daß die Korrosionskurve zu einem Maximum steigt, anstatt auf einem gleichförmigen Grad zu bleiben. Nimmt man an, daß die Korrosion durch kleine galvanische Elemente erfolgt, die zwischen Zink und kleinen Unreinigkeiten, die in demselben eingebettet liegen, oder zwischen dem Zink und den ausgesetzten Teilen des Eisens

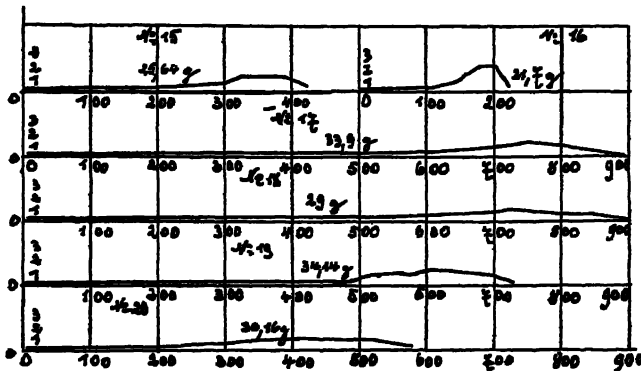


Fig 8c

Versuchsergebnisse 15—20

vorkommen, so muß, während der Metalllösungsprozeß weitergeht, eine wachsende Zahl von Unreinigkeitspartikeln an die Oberfläche kommen, und somit mehr galvanische Elemente sich bilden, und infolgedessen auch eine erhöhte Korrosion hervorrufen. Eine andere Erklärung ist die, daß die Korrosion eine Rauhung der Oberfläche erzeugt und dadurch eine vergrößerte Oberfläche entsteht, die mit der Säure in Kontakt kommt. Diese Erhöhung kann natürlich nicht unbegrenzt weitergehen, da ja, nachdem ein gewisser Betrag an Zink gelöst ist, dessen Oberfläche sich verringert und gerade, nachdem dieser Punkt erreicht ist, wird das Eisen rapid bloßgelegt.

Tafel I auf Seite 120 zeigt die Vorbereitungsmethoden und Daten für die Probemuster.

Die Kurven für die Korrosion 5, 6, 7 und 8 ähneln so ziemlich denen der heißen Galvanisierung, wenn sie auch eine etwas geringere Dauerhaftigkeit beweisen und zeigen, daß 85—97 g pro qm

Tafel I

Nr	Gewicht an g Zink pro Quadratfuß	Ampere pro Qua- dratfuß	Zeitdauer in Minuten	Reaktion
1	25	Heiß- Feuer- verzinkt 14,4	—	—
2	25,6		—	—
3	27,98		—	—
4	27,39		—	—
5	8,48		30	Neutral
6	7,87	"	30	"
7	9,9	"	30	Sauer
8	8,1	"	30	"
9	17,1	"	60	Neutral
10	14,7	"	60	"
11	16,7	"	60	Sauer
12	13,8	"	60	"
13	28,38	"	90	Neutral
14	23,69	"	90	"
15	25,64	"	90	Sauer
16	21,7	"	90	"
17	33,9	"	120	Neutral
18	29	"	120	"
19	34,14	"	120	Sauer
20	30,16	"	120	"

Tafel II.

Nr	Gewicht an Zink in g auf den Mustern	Gewicht in g pro Quadrat- fuß	Zeit in Min., die notwen- dig, um das Zink voll- kommen zu lösen	Schützende Aktion des Zinkes, ausgedrückt in Min per g pro Qua- dratfuß	Zinkgewicht bei 100%, Strom- ausbeute und unter Annahme, daß Stromdichte genau 14,4 Amp pro Quadratfuß	Versuchs- resultate an gleichen Mustern in Kupfer- vitriolösung ¹
1	3,4846	25,09	50	0,72	—	12
2	3,6950	26,60	60	0,86	—	12
3	3,8865	27,98	55	0,71	—	12
4	3,8054	27,40	50	0,66	—	12
5	1,1786	8,49	35	1,50	1,21	5
6	1,0931	7,87	30	1,35	"	5
7	1,3776	9,92	90	3,25	"	—
8	1,1251	8,10	45	2,00	"	—
9	2,3759	17,11	240	5,05	2,42	8
10	2,0747	14,94	200	4,85	2,42	7
11	2,3214	16,71	240	5,20	"	—
12	1,9204	13,82	185	4,85	"	—
13	9,9638	28,39	570	7,25	3,63	9
14	3,2900	23,69	450	6,85	3,63	8
15	3,5624	25,65	432	6,05	"	—
16	3,0139	21,70	220	3,65	"	—
17	4,7091	33,90	870	9,25	4,84	12
18	4,0275	28,99	890	11,05	"	11
19	4,7424	34,14	740	7,8	"	—
20	4,19	30,17	570	6,8	"	—

¹) Anzahl der Tauchungen von je einer Minute Dauer.

elektrolytischen Zinkes nicht genügend sind, um mit dem feuerverzinkten Überzug vollkommen gleichwertig zu sein. Die folgenden Kurven zeigen aber in treffender Weise den Vorzug einer höheren Zinkauflage. Ein einstündiger Überzug beweist in den Kurven 9, 10 und 11 dauerhafter zu sein, als der heiß hergestellte, selbst mit bedeutend weniger Zink. Kurven 13, 14, 15 und 16 zeigen, daß ein $1\frac{1}{2}$ stündiger Überzug sehr langsam während der ersten 2 Stunden korrodiert und dann steigt, obwohl die Korrosion in keinem Moment mit demselben Schnelligkeitsgrad vor sich geht, wie bei den feuerverzinkten Mustern. Der zweistündige Überzug, der in den Kurven 17, 18 und 19 wie auch 20 dargestellt ist, zeigt eine unmerkliche Korrosion während 4—5 Stunden und seine schützende Wirkung ist bei weitem die beste aller untersuchten Proben.

Eine Gesamtübersicht der Ergebnisse aller Versuche ist in Tafel II auf Seite 120 gegeben, in welcher Spalte 1 die Zahl der Muster zeigt, Spalte 2 das Gewicht an Zink in Gramm auf den Mustern, Spalte 3 das Gewicht in Gramm per Quadratfuß, Spalte 4 die Zeit in Minuten, die nötig war, um das Zink vollkommen zu lösen, Spalte 5 die schützende Aktion des Zinks, ausgedrückt in Minuten per Gramm pro Quadratzoll = 6,45 qcm, Spalte 6 das Zinkgewicht, das niedergeschlagen werden sollte bei einer Stromausbeute von 100 % und unter der Voraussetzung, daß die Stromdichte genau 14,4 Ampere pro Quadratfuß (= 155 Amp pro qm) war bei gleichmäßiger Verteilung. Spalte 7 endlich zeigt die Versuchsergebnisse an gleichen Mustern in einer Kupfersulfatlosung. Aus Spalte 2 kann man ersehen, daß es eines $1\frac{1}{2}$ stündigen Niederschlages bei einer Stromdichte von 14,4 Ampere pro Quadratfuß bedarf, um einen Überzug zu erzeugen, der dieselbe Stärke als das heiß verzinkte Eisen besitzt. Es ist jedoch zu beachten, daß laut Spalte 4 der elektrolytische Überzug eine Eintauchung von 500 Minuten aushält, während die Tauchperiode für heiß erzeugte Niederschläge zwischen 50 und 60 Minuten liegt. Mit 8 oder 9 g Zink pro Quadratfuß = 85—97 g pro qm, elektrolytisch niedergeschlagen, betrug die Zeit der Korrosion 30—90 Minuten, was zeigt, daß selbst mit dieser Zinkauflage eine gute schützende Aktion zu erzielen ist, die gleichwertig mit dreimal so viel Zink ist, das auf heißem Wege niedergeschlagen wurde. Nach Spalte 5 kann man sich die beste Vorstellung über die relative Dauerhaftigkeit verschiedener Zinküberzüge machen, ausgedrückt in Zeit per Gramm pro Quadratzoll (= 6,45 qcm). Diese Werte wurden erhalten durch Division der Zeit, die nötig war, um den Überzug zu entfernen, in den Betrag an Zink per Einheit Oberfläche.

Eine Erklärung für die bemerkenswert günstigen Ergebnisse des elektrolytischen Zinkes gegen das Feuerzink ist die, daß der heiße Überzug eine gewisse Quantität an Unreinheiten, wie Eisen, Blei und andere Materialien, enthält, und deshalb wirklich eine Legierung darstellt. Solch eine Legierung wird sehr leicht in saurer Lösung zersetzt, infolge lokaler Aktion, die sich zwischen den Partikeln der verschiedenen Metalle bildet. Hieraus resultiert dann eine schnellere Korrosion, als es der Fall sein würde mit nur einem Metall, das in die korrodierende Lösung getaucht wird, wie es sich ja tatsächlich bei dem reineren elektrolytischen Zinke zeigt. Es ist wohl bekannt, daß, wenn man absolut reines Zink in eine reine Saure tauchen würde, keine oder nur geringe Korrosion eintritt, solange man keinen Kontakt mit Platin, Eisen oder irgend einem anderen elektronegativen Element macht. Wenn elektrolytisches Zink, auf Eisen niedergeschlagen, dasselbe so vollständig decken würde, daß nicht der kleinste Teil des unterliegenden Metalles mit der Lösung in Kontakt kommen würde, so würde das verzinkte Eisen als ein reines Stück Zink wirken. Wenn es hingegen porös ist, so bilden sich überall da Elemente, wo die Saure in die Poren dringt, was natürlich eine rapide Korrosion des Zinks zur Folge hat. Wahrscheinlich ist dies der Fall, wenn der Zinküberzug eine ungenügende Dicke hat. Durch Erhöhung der Stärke des Zinküberzuges werden allmählich die Poren überbrückt, bis schließlich der korrodierende Einfluß nicht mehr bis an das Eisen durchdringen kann, wodurch die Korrosionsrate des Zinks wesentlich reduziert wird.

Man ersieht aus den Kurven 17 und 18, daß die Korrosion der Schwefelsäurelösung auf Zink, das bis zu einer Stärke von 30 g pro Quadratfuß (= 325 g pro qm) niedergeschlagen war, weniger als ein Gramm in 6 Stunden betrug. Sobald aber die Zinkauflage entfernt worden war, wurde das Eisen derartig bloßgelegt, daß eine rapide Korrosion eintrat und die Zersetzung stieg in einem schnelleren Tempo während der folgenden Zeit.

Beim Vergleich der Spalten 2 und 6 in Tafel II kann man sehen, daß in manchen Fällen die niedergeschlagene Zinkauflage ziemlich genau der theoretischen entsprach. In anderen Fällen betrug diese Auflage etwas weniger. Diese kleinen Variationen resultieren aus geringfügigen Irrtümern beim Messen des Stromes und in größerem Maße aus ungleichen Stromdichten auf verschiedenen Teilen des Bleches, welches den Niederschlag erhalten hatte. Muster 4 und 20 wurden von Kathoden 10 × 10 Zoll geschnitten, die

galvanisiert wurden, indem sie mit einem holzernen Rahmen umgeben wurden, um zu verhindern, daß zu starker Strom nach den Ecken des Bleches ging. Es wurde also auf diese Weise versucht, die Stromdichte so gleichmäßig als möglich herzustellen.

Versuchsergebnisse 1 bis 10. Die ungerade numerierten Muster wurden aus der Nahe der Ecken des Bleches genommen und die gerade numerierten aus der Mitte. Man sieht, daß die Muster von der Ecke des Bleches eine größere Zinkauflage zeigen als die gerade numerierten. Durch Vergleich der Werte kann man sich eine Vorstellung über die Stromverteilung machen.

Prüfung des Zinküberzugs mit Kupfersulfatlösung

Um den Effekt zu zeigen, den die Kupfersulfatprobe auf verschiedene Arten Überzüge hat, wurden Muster ähnlich wie 1—4 und 5—12 während 1 Minute in eine gesättigte Kupfersulfatlösung getaucht. Nach jedem Tauchen wurden die Platten gründlich gekratzt, ausgetrocknet und gewogen, um den Verlust an Zinkauflage festzustellen. Die Aufzeichnung dieser Daten gibt Kurven von ganzlich verschiedener Form von denen, die mit verdünnter Säurelösung erhalten wurden, was beweist, daß der Charakter der Korrosion materiell von jener verschieden ist. In Tafel II, Spalte 7 ist die Anzahl der Tauchungen angegeben, welche jedes Muster dieser Probe ausgesetzt war. Man kann sagen, daß bei allen Mustern die Dauerhaftigkeit des Zinküberzuges gegen Kupfersulfat annähernd proportional dem Betrage an aufgebrachtem Zink ist. Diese Proben zeigen nur eine kleine Differenz zwischen den verschiedenen Arten von Zinküberzügen bei gleicher Stärke.

Es wurde ferner konstatiert, daß es wenig oder nichts ausmacht, wenn die Kupfersulfatprobe angewendet wird, ob das Zink in Kontakt mit Eisen ist oder nicht, d. h. ein Stück massiven Zinkbleches korrodiert an seiner Oberfläche ebenso schnell als wenn es in Kontakt mit Eisen wäre. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Schwefelsäureprobe die ist, die sich am meisten den Bedingungen und Verhältnissen der Praxis nähert, denn die gewöhnlichen korroderenden Einflüsse, denen galvanisierte Sachen ausgesetzt sind, sind derart, daß Zink in Kontakt mit Eisen schneller korrodiert als Zinkblech. In der Tat hat die Praxis gezeigt, daß massives Zinkblech sozusagen unbegrenzt dauert, während Zink in Kontakt mit Eisen eine begrenzte Lebensdauer aufweist. Der einzige nützliche Zweck, den die Kupfersulfatprobe hat, ist der, daß durch sie eine grobe Methode gegeben ist, um den Betrag an Zink, den ein Gegen-

stand aufweist, zu bestimmen, da die Zahl der Eintauchungen proportional zur Stärke des Niederschlages ist

Szirmay¹ hat sich zur Erprobung der Rostsicherheit von verzinkten Eisen- und Stahldrahten sowie von Stacheldraht aus verzinkten Eisen- und Stahldrahten sich nachfolgender Versuchsanordnung bedient, die mehr den tatsächlichen Verhältnissen der Praxis entspricht

Unter einer Glasglocke wurden die Versuchsgegenstände freihangend angebracht, im Fuße der Glocke war im Glasbehälter eine entsprechend große Menge Wasser vorhanden. Mittels eines gutschließenden Zuführungshahnes wurden der Glocke zu der eingeschlossenen atmosphärischen Luft unter Druck schweflige Säure und Kohlensäure zugeführt. Die Analyse der in der Glocke eingeschlossenen Luft wies unter anderem ungefähr

12 % schweflige Säure,

15 „ Kohlensäure

auf, während der Höchstgehalt der Luft an schwefliger Säure allein in der Nähe von Essen- und Lokomotivenrauch 3 % kaum erreicht und der Normalgehalt der Luft an Kohlensäure 0,03 % ist. Durch Erwärmung und Abkühlung wurden Temperaturschwankungen von 6—45° C innerhalb der Glocke hervorgerufen, laut Beobachtung an dem hineinragenden Thermometer, das gegen außen luftdicht abgeschlossen war. Diese Temperaturdifferenzen ergaben reichliche Niederschläge im geschlossenen Versuchsraum.

Als Material zu diesen Versuchen diente

1. englischer Stahldraht, elektrolytisch verzinkt,
2. englischer Stahldraht nach dem Wischverfahren, in England verzinkt,
3. Stacheldraht aus elektrolytisch verzinkten Eisendrahten,
4. Prima englischer Stacheldraht aus heißverzinkten Stahldrahten,
5. amerikanischer Stacheldraht aus Stahldrahten, die nach dem Wischverfahren verzinkt wurden,
6. elektrolytisch verzinkter Eisendraht

Sämtliche Drähte waren 2,5 mm stark

Nach 24 Stunden zeigte sich auf allen Versuchsnummern reichlich Feuchtigkeit in Form von Perlen. Im weiteren Verlauf dunkelten die warm verzinkten Drahte sichtlich nach. Nach Verlauf von 6 Tagen wurde die Glocke abgenommen, sämtliche Drahte

1) Z. f. Elektroch. XI, 333 u. ff

abgewischt und untersucht, wobei sich folgendes Ergebnis herausstellte

- 1 Tadellose zinkweiße Farbe, außer den abgeschnittenen Enden keine Spur von Korrosion,
- 2 Schwarzes bleifarbiges Aussehen, stellenweise Spuren von Zinkoxyd,
- 3 Samtliche Torsionen und Stachelwindungen tadellos, zinkweiße Metallfarbe,
- 4 Weist neben dunklem Zinkbelag auch schwarze Stellen auf.
- 5 Neben schwarzen Stellen auch Zinkoxyd
- 6 Metallische, zinkweiße Farbe, doch nicht so schön wie 1.

Szirmay hat neben diesen Versuchen Parallelversuche mit der üblichen Kupfersulfatprobe vorgenommen und gelangt zu dem Ergebnis, daß sich, wie auch Burgeß gefunden hat, die Wertlosigkeit der Kupfersulfatprobe bis zur Evidenz herausgestellt hat.

Zur Prüfung auf Haftintensität am Grundmetall, worauf bisher fast gar keine Rücksicht genommen wurde, hat Burgeß eine besondere Methode ausgearbeitet. Sie besteht darin, daß man auf die Zinkoberfläche mit leicht schmelzendem Lot einen Kupferbolzen von 2,5 cm Durchmesser lotet. Wenn man an einer Federwaage den Zug beobachtet, der erforderlich ist, um den Bolzen vom Eisen zu trennen, so ist die Messung in bezug auf anhaftendes Zink am Eisen ausgeführt. Mit einer solchen Apparatur wurde ein annehmbarer Grad von Gleichmäßigkeit erzielt, so daß die relative Anhaftung verschiedener Überzugsarten daraus abgeleitet werden konnte. Ein Irrtum konnte eventuell bei diesem Versuche insofern unterlaufen, als das Muster bis zu einem Punkt erhitzt werden muß, der genügend hoch ist, um das Lot zum Haften zu bringen. Die Erhitzung verhindert aber unzweifelhaft die Adhäsion eines elektrolytischen Zinküberzuges auf Eisen, während dieselbe Erhitzung nicht in gleicher Weise die Anhaftung des Überzuges, der durch den heißen Prozeß erhalten wurde, vermindert. Man könnte ferner annehmen, daß ein sehr poröser Niederschlag gestattet, daß das Lot durch das Zink dringt und direkt am Eisen haftet, wodurch ein falscher Wert erhalten wurde. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß der zuletzt geschilderte Fall nie eintritt.

Es kommt vor, daß das Lot an den Ecken des Messingbolzens herauslaufen will und sich dann am Bolzen und auch an der umgebenden Zinkoberfläche ansetzt, wodurch ebenfalls eine Fehlerquelle geschaffen wird. Um diese zu beseitigen, wurde jedesmal das umstehende Lot fortgeschnitten, auch wurde für die

meisten Versuche folgendes Lotverfahren zur Anwendung gebracht Das galvanisierte Eisen wurde zwischen zwei Aluminiumplatten gehalten, deren eine eine Öffnung hat, in die der Bolzen genau hinein paßt. Indem man das Lot in diese Öffnung brachte und dann den Bolzen einführte, wurde die Anhaftung hergestellt, ohne daß das Lot auf die Zinkfläche, die nicht vom Bolzen bedeckt war, floß

Die Proben des Adhäsionsgrades des Zinküberzuges bei Mustern, die gleichzeitig auch zu den oben angeführten Versuchen zur Bestimmung der Widerstandsfähigkeit gegen Korrosionen verwandt wurden, beweisen, daß fast zweimal soviel Kraft nötig ist, um elektrolytisches Zink vom Eisen zu trennen als feuerverzinktes

Als Mittel einer beträchtlichen Anzahl von Feststellungen ergaben sich 33,8 kg pro qcm. Die Proben zeigen, daß keine Legierung zwischen Eisen und Zink weder beim kalten noch heißen Prozeß stattfindet, da die Festigkeit, mit der die Zinküberzüge anhaften, weit geringer ist, als dies der Fall sein mußte, wenn eine Legierung vorlag

Szirmay¹ hat verschiedene Versuche über die Adhäsion von Zink auf Eisenblechen, schmiedeeisernen Rohren und Eisen- und Stahldrahten gemacht und ist dabei wie folgt verfahren Bei Biege- und Falzproben von Dachblechen wurden die Ecken scharf umgebogen, an den Ecken mit dem Holzhammer flach geklopft und hierauf wieder gerade gebogen, glatt geschlagen und genau auf derselben Biegestelle in entgegengesetzter Richtung derselbe Vorgang befolgt. Bei Prüfung auf Torsion wurden die Bleche in schmale Streifen geschnitten, hierauf in enge Spiralen gedreht Bei den Proben 3 wurden die Blechstreifen durch mechanischen Zug langsam gedehnt, bis über 10% Bei Biegeproben von schmiedeeisernen $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{4}$ " Rohren wurden diese an einem Ende in den Schraubstock geklemmt, der andere Rohrteil scharf um die Klemmbanke gebogen Bei Schlagproben wurden die Rohre an den Schweißstellen mit dem Hammer solange geschlagen, bis sie an diesen Stellen platzten. Schließlich wurden die Rohre der Länge nach aufgesägt, um die innere Verzinkung bloßzulegen Bei der Prüfung der Eisen- und Stahldrahte auf Biegung wurden die Drahte, sämtlich 2,5 mm stark, zur festschließenden Schlinge rasch und heftig gezogen, die Schlinge geöffnet und in umgekehrter Weise gezogen, wobei sorgfältig darauf gesehen wurde, daß der Schlingenbug der gleiche blieb Andere Drahtmuster derselben Art wurden um einen Draht von gleichem Durchmesser in enge Spiralen

1) Z f. Elektroch XI, S 335 ff

Warenbezeichnung	Blege- und Falzproben	Torsionen	Dehnungen	Schlagproben	Langsschnitte
<i>A</i> Heiß verzinkte Bleche	Biegung gut, Rückbiegung an den Biegestellen Zink abgesprungen Einfacher Falz gut, Doppelfalz stellenweise zinkfrei	Weist Abbrocklungen auf	Zink abgesprungen	—	—
<i>A₁</i> Elektrolytisch verzinkte Bleche	Biegung und Rückbiegung, Einach- und Doppelfalz tadellos Zinkbelag	Keine Abbrocklung	Zink auch auf den gedehnten Stellen vorhanden	—	—
<i>B</i> Heiß verzinkte Rohre	Halten Biegungen überhaupt nicht aus	—	—	Bruchstellen wie beim Gußeisen, Zink springt stellenweise ab	$\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ " innen stellenweise nicht verzinkt
<i>B₁</i> Elektrolytisch verzinkte Rohre	Gebogene Stellen innen und außen weisen intakten Zinkbelag auf			Geht bei den Schweißstellen in gerader Linie auseinander, Zink springt nicht ab	Gleichmäßiger Zinkbelag im Innern bei allen Dimensionen
<i>C</i> Heiß verzinkte Drähte, gewöhnliches Verfahren	Erste Schlingenbiegung gut, Biegung in die Gerade gut Bei Rückbiegung teilweise Abbrocklung, ebenso bei den Spiralen	Zink abgebrockelt	Kein Zink auf den Dehnstellen	Auf den geplatteten Stellen kein Zink	—
<i>C₁</i> Heiß verzinkte Drähte, Wischverfahren, englische und amerikanische	Biegung und Rückbiegung tadellos, Spiralen stellenweise Zinkbelag abgesprungen	Zink stellenweise bloß abgebrockelt	Auf den Dehnstellen bloß stellenweise Zink	Auf den geplatteten Stellen kein Zink	—
<i>C₂</i> Elektrolytisch verzinkte Drähte	Biegung, Rückbiegung sowie Spiralandwindungen tadellos verzinkt	Zinkbelag tadellos	Zink auch überall auf den Dehnstellen	Dünner Zinkbelag auf den geplatteten Stellen	—

gewunden Bei der Prüfung auf Torsion wurden die gespannten Drahte um ihre Achse gedreht und deformiert Bei der Dehnprobe wurden die Drahte durch mechanischen Zug bis über 20%, der ursprünglichen Länge gedehnt Das Ergebnis der mechanischen Erprobung ist nebenstehend tabellarisch übersichtlich gemacht

Nach jedem Versuch wurde der betreffende Gegenstand für einen Moment in eine Kupfersulfatlosung getaucht, mit Wasser gespült und abgewischt, um durch die verkupferten Stellen genau die Grenze der Zinkabbrocklung konstatieren zu können Bei Rohren wurden parallele Versuche mit schwarzen und verzinkten Rohren gleichen Fabrikates vorgenommen, wobei sich ergab, daß die heißverzinkten Rohre wahrscheinlich infolge rascher Abkühlung nach aufgenommener hoher Temperatur eine molekulare Veränderung erfahren, welche die ursprünglich biegsamen schmiedeeisernen Rohre gleich dem Gußeisen spröde und bruchig macht, weshalb dieselben in verzinktem Zustande weder die Biegeproben noch die Schlagproben ausgehalten haben Die Kaltverzinkung hat hingegen die Biegsamkeit des Materials nicht beeinträchtigt

Die Rohrlängsschnitte legten die bedeutenden Mängel der inneren Verzinkung bei den heißverzinkten Exemplaren bloß, die um so größer waren, je geringer der innere Rohrdurchmesser gewesen, wo außer Zinkkristallen und Streifen kein das Rohrinne bedeckender Zinkbelag gefunden wurde, während die kaltverzinkten Rohre durchweg auch im Innern tadellosen Zinkbelag aufgewiesen haben

Auch die Drahte wurden flach geklopft mit dem in der tabellarischen Zusammenstellung aufgeführten Resultat

Cowper-Coles¹ teilt über seine Versuche betreffend die Haftintensität von Zinkniederschlägen auf Stahlplatten folgendes mit. Das nach den verschiedensten Methoden, auch mit oder ohne Druck, elektrolytisch niedergeschlagene Zink zeigt nach dem Biegen der Stahlplatten geringe Adhasion, wurden jedoch die zu galvanisierenden Platten kurze Zeit, etwa 2 1/2 Minuten, als Anoden in das Bad eingehängt und dann durch Umschalten der Stromrichtung zu Kathoden gemacht, so wurden besonders in schwach sauren Lösungen sehr festhaftende Zinküberzüge erhalten, welche auch bei wiederholtem Biegen bis zum Brechen der Platten keine Neigung zum Abblättern zeigten Die Stromdichte bei diesen Versuchen betrug 150 Ampere pro qm, die Fällungsdauer 30 Minuten, der Gehalt an Zinkvitriol im Bad 200 g pro Liter, der Sauregehalt 0,7—1,3 g pro Liter

¹) Electrician 1900, Bd. 44, S. 434

Versuche von Burgeß zur Feststellung, wieviel sich ein Muster biegen läßt, bevor sich Brüche an der Oberfläche zeigen, ergaben, daß dies bis zu einem gewissen Grade von der Dicke der Überzüge abhängt, wobei natürlich der dünne Überzug dem dickeren überlegen ist. Ein bestimmter Unterschied zwischen heiß und kalt hergestellten Überzügen konnte direkt nicht entdeckt werden. Die Probe wurde derart ausgeführt, daß ein Streifen des verzinkten Eisens in eine besonders für diese Zwecke konstruierte Maschine gebracht wurde, mit deren Hilfe es möglich war, die erforderliche Biegung zu messen, um Brüche im Überzug hervorzubringen, welche letztere mit einem Mikroskop festgestellt wurden.

Zusammenhang, Dichtigkeit und Gleichförmigkeit des Überzuges bestimmen im hohen Grade die Korrosion. Mikroskopische Untersuchungen auf diese Eigenschaften hin ergaben, daß die Feuerverzinkung sehr porös ist. Die kleinen Löcher konnte man sogar mit bloßem Auge sehen, wenn man den Überzug gegen das Licht hielt. Es wurde gefunden, daß die Berührungslinien zwischen den Kristallen durch eine große Zahl von Durchbohrungen markiert sind. Auch elektrolytisches Zink wurde als porös gefunden, solange es in Auflagen von weniger als 100 g pro qm auf den Gegenständen vorhanden ist. Höhere Auflagen zeigen keine Perforation. Bekannt ist, daß die Auflage an Feuerzink keine gleichmäßige Stärke aufweist. Die kristallinische Natur zeigt die Art, wie dieselbe variiert. Es liegt die Tendenz vor, um die Ecken herum dicker als an anderen Enden des Gegenstandes zu werden, besonders an denjenigen Stellen, welche zuletzt aus dem Bad kommen.

Die Gleichförmigkeit ist jedoch bei der Feuerverzinkung etwas größer als bei der elektrolytischen Verzinkung unregelmäßig geformter Gegenstände. Bei diesen spricht die ungleiche Stromdichte mit, da an den Stellen, die der Anode am nächsten liegen, eine Stromdichtensteigerung vorhanden ist.

Die angewandte Methode zur Prüfung des Widerstandes gegen Abschurfung bestand darin, daß die Muster in ein mit Porzellan ausgekleidetes, sich drehendes Faß, mit Quarzsand gemischt, gelegt wurden. Diese Trommel wurde langsam während einiger Tage in Bewegung gehalten und es zeigte die Gewichts-minderung den Betrag an Zink, der pro Flächeneinheit entfernt worden war. Die Menge Zink, die nach mehrtägigem Trommeln abgeschleuert war, zeigte wenig Verschiedenheit bezüglich des mechanischen Einflusses zwischen Feuerzink und Elektrolytzink.

Verkupferung.

Je nach dem zu erreichenden Zweck verwendet man bei der elektrolytischen Kupferabscheidung verschiedene Bäder. Handelt es sich um die Erzielung dekorativer Kupferniederschläge oder um das Überziehen von Metallwaren mit Kupfer vor der eigentlich beabsichtigten Plattierung, so benutzt man neutrale oder alkalische Bäder. Will man dagegen eine starke Verkupferung zur Nachbildung eines Gegenstandes in Form und Oberfläche erreichen, so kommen die sauren Bäder oder, wie sie nach ihrer Verwendung noch genannt werden, die Galvanoplastikbäder in Betracht.

Letztere scheiden für die Galvanostegie aus. Wollte man in ihnen Eisen oder Zink galvanisch verkupfern, so würde man eine pulverige Ausscheidung des Kupfers erhalten, weil diese beiden Metalle infolge des höheren Lösungsdrucks das Kupfer schon ohne Einwirkung des elektrischen Stroms zur Fällung bringen und dabei selbst in Lösung gehen. Dieser Vorgang tritt nicht ein, wenn man Lösungen benutzt, in denen das Kupfer im Anion vorhanden ist, als solche sind in der Galvanostegie am weitesten die des Kaliumcuprocyanids verbreitet. Außer diesem Salz kommen noch einige andere Kupferverbindungen in Frage, doch spielen sie nicht die Rolle wie dieses trotz seiner Gefährlichkeit. Das aus den cyankalischen Bädern niedergeschlagene Kupfer hat meist ein hellrotes Aussehen, welches bei längerer Elektrolyse nach Dunkelrot umschlägt. Will man einen stärkeren Niederschlag erzielen, so macht sich von Zeit zu Zeit ein Durchkratzen nötig, worauf man dann den Gegenstand wieder ins Bad bringt.

Spitzer¹ hat die Kupferpotentiale gegen cyankalische Lösungen genauer untersucht und gelangt dabei zu folgenden Ergebnissen. Die Potentiale, welche Kupfer gegenüber seinen cyankalischen Lösungen zeigt, sind von der Konzentration der Lösungen und ihrem Cyankaliumgehalt abhängig. Sie sind höher bei höherer Konzentration der Salzlösungen und werden durch Vermehrung des Cyankaliumgehalts erhöht. Der elektrolytischen Abscheidung des Kupfers aus seiner cyankalischen Lösung stehen erhebliche Widerstände entgegen, so daß schon bei ganz niedriger Stromdichte das Abscheidungspotential des Kupfers sehr erheblich über seinem eigenen Potential liegt und bei Erhöhungen der Stromdichte noch wesentlich gesteigert wird. Es erreicht daher mit wachsender Stromdichte sehr bald einen Wert, bei dem die Wasserstoffentwicklung

¹) Zeitschr. f. Elektroch. XI, 345 ff.

Elektrolyse von $m/10$ (CuCy, nKCy) an Kupferkathoden bei 18°C , wobei unter molar Lösungen solche zu verstehen sind, welche genau 1 g-Atom Cu im Liter enthalten

n	Stromdichte Amp /qcm	Versuchs- dauer Minuten	Mittlere Bad- spannung in Volt	Kathoden- potential E_h	Strom- ausbeute in %
2	stromlos	—	—	0,610	—
	0,001	80	0,4	0,77	58,0
	0,003	50	1,1	1,12	65,0
	0,005	60	1,5	1,17	44,0 <i>unsicher</i>
	0,0075	48	1,8	1,20	35,4
	0,010	$6\frac{1}{2}$	über 3	1,21	15,2
	0,020	$9\frac{3}{4}$	" 3	1,26	10,6
3	stromlos	—	—	0,850	—
	0,001	36	0,35	0,98	19
	0,003	40	0,70	1,14	24,6
	0,005	25	1,0	1,18	15
3,5	stromlos	—	—	0,92	—
	0,001	15	0,52	1,16	2
	0,003	15	0,82	1,20	2,5
	0,005	10	1,04	1,22	—
	0,010	$9\frac{3}{4}$	1,3	1,27	0,2
4	stromlos	—	—	0,964	—
	0,001	35	0,56	1,20	1
	0,003	30	0,78	1,27	—
	0,005	28	0,96	1,28	0,3
6	stromlos	—	—	1,072	—
	0,001	25	0,47	1,30	—
	0,003	30	0,67	1,33	—
	0,005	27	0,71	1,35	—

am Kupfer mit erheblichem Stromanteil verlaufen kann, so daß die Wasserstoffentwicklung die Metallabscheidung in den Hintergrund drängt. Aus Lösungen mit starkem Cyankaliumüberschuß findet bei Stromdichten von 10—20 Ampere pro qm überhaupt keine Ausfällung von Kupfer statt. Die tatsächlichen Verhältnisse gehen aus obenstehender Tabelle hervor.

Bei Betrachtung der Messungsergebnisse fällt auf, daß die Stromausbeute außerordentlich stark durch geringe Änderungen in der Stromdichte oder in dem Cyankaliumgehalt beeinflusst ist. Je höher der letztere, desto geringer die Stromausbeute, d. h. desto schwerer die Metallabscheidung im Vergleich zur Wasserstoff-

entwicklung Dieser Einfluß der Cyankaliumkonzentration ist so stark, daß bei den hier angewandten Stromdichten Kupfer auf Kupferkathoden aus einer $m/10$ Lösung von $(\text{Cu Cy} + 3,5 \text{ KCy})$ nur in ganz geringem Maße, aus hoher cyankalischen Lösungen überhaupt nicht mehr abgeschieden wird

Als weitere Regelmäßigkeit tritt die Abnahme der Stromausbeute mit steigender Stromdichte auf Die Stromdichte $0,03 \text{ Ampere/qcm}$ — es ist dies die in der Galvanotechnik gebräuchliche — macht scheinbar eine Ausnahme, indem sie bei einigen Lösungen ein Maximum der Ausbeute aufweist, dies ist aber mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, daß die Versuche mit der kleinsten Stromdichte ($0,001 \text{ Ampere/qcm}$) nicht bis zur Verwendung der gleichen Strommenge durchgeführt wurden wie die mit höherer Dichte, so daß die Anreicherung an Metall von der Anode her, die eintreten müßte, da dort annähernd quantitative Auflösung stattfand, bei diesen Versuchen eine geringere war, als bei den meisten anderen. Ferner sieht man, abgesehen davon, daß das Abscheidungspotential selbst bei kleinen Stromdichten höher liegt als das Eigenpotential des Kupfers, daß die Erhöhung der Stromdichte eine merkliche Erhöhung des Kathodenpotentials bewirkt

Brunner¹ hat die Spitzerschen Versuche in bezug auf die Wirkung der Temperaturerhöhungen auf das Potential und auf die Stromausbeute ergänzt und er gelangt dabei zu folgenden Ergebnissen.

Mit steigender Temperatur steigt mit zunehmender Stromdichte das Kathodenpotential immer weniger, wie nebenstehende Tabellen zeigen.

Schon die Differenz von 17° bei einer Temperaturerhöhung von 18° auf 35° in dem Elektrolyten $1/10 \text{ Cu Cy} + 2/10 \text{ KCy}$ im Liter verursacht eine Verminderung des Kathodenpotentials, und weitere Temperatursteigerung bis auf 75° veranlaßt ein weiteres Zurückbleiben.

Das für das Bad $1/10 \text{ Cu Cy} + 3,5/10 \text{ KCy}$ im Liter ermittelte Kathodenpotential begibt sich bei 18° , da hier kein Kupfer abgeschieden wird, auf dasjenige der Wasserstoffabscheidung Bei dieser Temperatur liegt für diese Lösung also das Potential der Kupferabscheidung für alle untersuchten Stromdichten über dem der Wasserstoffentwicklung Bei 75° aber wird jener Vorgang so erleichtert, daß die Potentiale erheblich unter die der Wasserstoffentwicklung herabgehen. Daß diese Potentialwerte sich auf Kupferabscheidung beziehen, und auch unter der für die Wasser-

¹) Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung der Metalle aus den Cyanidlösungen usw. Diss Dresden 1907.

Elektrolyse von $\frac{1}{10}$ CuCN + $\frac{7}{10}$ KCN in 1 l in Wasserstoffatmosphäre an Kupferelektroden bei 18°, 35° und 75°

Elektrolyse bei der Temperatur 18°									
Strom- dichte pro 1 qcm	abgeschied. g Cu auf der Kathode	abgeschied. g Ag im Silbercoulom- meter	Strom- ausbeute in %	Mittlere Bad- spannung in Volt	E. M. K. der Zelle in Volt bei konstanter Stromdichte	E_h der Kathode gegen die Li- tung des Volt- meter bei konstanter Stromdichte	E. M. K. der Zelle bei sprun- gweise veränderter Stromdichte	E_h der Kathode gegen die Lösung bei sprunghaft veränderter Stromdichte	Wahrscheinlicher Näherungswert des Potentials E_h
0	—	—	—	—	0,89	0,61	0,88	0,60	0,61
0,0005	—	—	—	0,33	1,06	0,78	1,06	0,78	0,78
0,001	0,0508	0,0932	92,5	0,56—0,58	1,15	0,87	1,10	0,82	0,83
0,003	0,1474	0,2702	92,5	0,92—1,06	1,36	1,08	1,12	1,12	1,12
0,005	0,084	0,2182	65,6	1,37	1,40	1,12	1,47	1,19	1,19
Elektrolyse bei der Temperatur 35°									
0	—	—	—	—	0,92	0,64	0,97	0,69*	0,64
0,0005	—	—	—	0,25	0,94	0,66	0,92	0,64	0,64
0,001	0,0414	0,0779	90,1	0,29—0,32	—	—	—	0,73	0,73
0,003	0,1324	0,2306	97,4	0,74—0,8	1,08	0,80	1,08	0,80	0,81
0,005	0,1229	0,2280	91,4	0,92—1,04	1,17	0,89	1,31	0,93	0,93
					1,27	0,99	1,27	0,99	0,99
					1,27	0,99	1,27	0,99	0,99
Elektrolyse bei der Temperatur 75°									
0	—	—	—	—	0,94*	0,66*	0,97	0,69	0,69
0,0005	—	—	—	—	0,98	0,70	0,95	0,67	0,69
0,001	0,0467	0,0904	87,6	0,18—0,28	—	—	1,01	0,73	0,74
0,003	0,1197	0,2101	96,3	0,37—0,44	—	—	1,05	0,77	0,77
0,005	0,1345	0,2361	96,7	0,57—0,52	1,00*	0,72*	1,06	0,78	0,81
					1,03*	0,75*	1,09	0,81	0,81
					1,05*	0,77*	1,08	0,80	0,85
					1,14	0,86	1,13	0,85	0,86
					1,14	0,86	1,14	0,86	0,86

* Unwahrscheinliche Werte.

Elektrolyse von 1/10 CuCN + 3,5/10 KCN in 1 Liter in Wasserstoffatmosphäre an Kupferelektroden
bei 18° und 75°.

Elektrolyse bei der Temperatur 18°

Strom- dichte pro qcm	abge- schied g Cu auf der Kathode	abgeschied g Ag im Silber- coulometer	Strom aus- beute in %	Mittlere Bad- spannung in Volt	E M K der untersuchten Kette bei konstant ge- haltener Strom- dichte in Volt	M_K der Kathode gegen die Lösung bei konstant gehaltener Stromdichte	E M K der Kette bei sprunghaft veränderter Stromdichte	M_K der Kathode gegen die Lö- sung bei sprun- ghafter veränder- ter Stromdichte	Wahrschein- licher Nähe- rungswert des Potentials M_K
0				0,33	1,26	0,98	1,25	0,97	0,97
0,0005				0,39—0,41	1,25	0,97	1,27	0,99*	1,21
0,001		0,0628	0	0,73	1,50	1,22	1,49	1,21	1,23
0,003	0,0003	0,1721	0,3	0,73	1,56	1,28	1,52	1,30	1,28
0,005	0,0013	0,2960	0,7	1,06	1,56	1,28	1,58	1,34	1,30

Elektrolyse bei der Temperatur 75°

0				1,55	1,27	0,99	1,27	0,99	0,99
0,0005				1,58	1,30	1,02	1,31	1,03	1,03
0,001	0,0392	0,0904	73,5	0,08	1,32	1,04	1,31	1,03	1,04
0,003	0,0929	0,1924	81,9	0,11	1,35	1,07	1,35	1,07	1,07
0,005	0,2244	0,2244	80,5	0,22—0,36	1,40	1,12	1,37	1,09	1,11

*) Unwahrscheinliche Werte

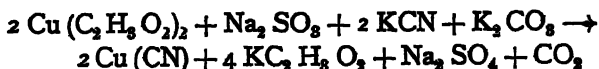
stoffentwicklung am Kupfer bei 75° erforderlichen liegen, lehrt die Tatsache, daß bei 18° eine verschwindend kleine Stromausbeute, bei 75° eine solche, die den Betrag von 70 % bezw 80 % übersteigt, erhalten wird

Bei den bei 18° ausgeführten Bestimmungen für die Lösung $1/10\text{CuCy} + 2/10\text{KCy}$ zeigt die Tabelle, daß die Stromausbeuten wesentlich höher sind als die vorgegebenen von Spitzer. Der Grund liegt darin, daß Spitzer an der Luft, Brunner in Wasserstoffatmosphäre arbeitete. Aber auch Brunner bestätigt, daß mit zunehmender Stromdichte die Ausbeute bei gewöhnlicher Temperatur abnimmt

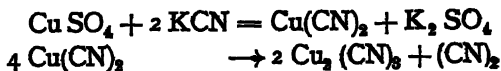
Die Temperaturerhöhung wirkt, da sie die Kupferabscheidung auch bei höheren Stromdichten gegenüber der Wasserstoffentladung erleichtert, im allgemeinen steigend auf die Stromausbeuten an Kupfer. Deren Herabsinken bei höheren Stromdichten wird geringer bei 35° und hört ganz auf bei 75°

Bei den niedrigsten der untersuchten Stromdichten sind die gefundenen Stromausbeuten besonders bei höheren Temperaturen stets geringer als bei den höheren Stromdichten. Wahrscheinlich hängt dies mit der Löslichkeit des Kupfers in heißer Cyankaliumlösung zusammen

In der Galvanotechnik benutzt man zur Verkupferung jedoch meist noch keine reinen Kaliumcuprocyanidlösungen, sondern man stellt sich die Bäder her, indem man vom Kupfersulfat oder -acetat ausgeht, und dieses bei Gegenwart von Natriumsulfit und Soda oder Pottasche mit Cyankalium fällt, bezw das entstehende Fällungsprodukt mit einem Überschuß von Cyankalium in Lösung bringt. Der Reaktionsvorgang, der sich hierbei abspielt, läßt sich durch folgende Formeln veranschaulichen



In Abwesenheit von Natriumsulfit würde der Vorgang wie folgt verlaufen:



Das zuerst gebildete Cupriccyanid geht sehr rasch unter Abgabe von Dicyan in das grüne, recht beständige Cuprocupriccyanid über. Man kann die Bildung dieses Salzes vermeiden, wenn man die Fällung bei ca 50° und darüber vornimmt, wobei sofort weißes Cuprocyanid entsteht, das sich glatt in Kaliumcyanid löst

Es erubrigt sich wohl hier, die verschiedenen Moglichkeiten zu Kalumcuprocyamid an Hand von Rezepten zu gelangen, anzufuhren, der Chemiker wird wohl immer von Kalumcuprocyamid bei der Herstellung des Kupferbads ausgehen, da er die unnötig das Bad verdickenden Salze vermeidet. Bemerkte sei, daß sich bei Jordis¹ eine sehr vollständige Aufzählung der Rezepte findet.

Nach Pfanhauser² erhält man ein sehr verläßlich arbeitendes Kupferbad nach folgender Formel

- 1 l Wasser,
- 10 g Natriumcarbonat calc,
- 20 „ Natriumsulfat „
- 20 „ Mononatriumsulfit,
- 30 „ Kalumcuprocyamid,
- 1 „ Kalumcyanid 100 %

Die Badspannung bei 15 cm Elektrodenentfernung beträgt
für Eisen 2,7 Volt,
„ Zink 3,2 „

Für je 5 cm Elektrodenentfernung ändert sich die Badspannung um 0,26 Volt

Konzentration $7\frac{3}{4}^{\circ}$ Bé, spezifischer Badwiderstand 1,75 Ohm,
Stromausbeute 81 %, Niederschlagsstärke in 1 Stunde 0,00644 mm

Bei der Bereitung des Bads verfährt man in der Weise, daß man das kohlen-saure und das schwefligsaure Natron in der achtfachen Menge warmen Wassers lost, und auch auf die gleiche Weise das schwefligsaure Natrium in der fünffachen Menge Wasser in Lösung bringt und ebenso das Kalumkupro- und Kalumcyanid lost und die Losungen unter Umrühren vermischt und zwar geht man bei der Mischung in der Weise vor, daß man die Salze in derselben Reihenfolge, wie vorgenannt, zusammenmischt

Langbein³ empfahl das Cuprocuprisulfit für galvanostegische Verkupferung und gibt hierfür folgende Badzusammensetzungen an

Wasser 10 Liter,		Wasser 10 Liter,
Kalumcyanid 240 g,		Kalumcyanid 400 g,
Cuprocuprisulfit 120 g,	oder	Cuprocuprisulfit 120 g,
Natriumkarbonat calc. 40 g		

Man arbeitet mit einer Stromdichte von 30 Ampere pro qm und einer Spannung von 2,8 Volt bei 10 cm Elektrodenentfernung. Die Bestandteile werden in der angegebenen Reihenfolge in 5 Liter

1) Elektrolyse wässeriger Metallsalzlösungen S 40 u 41

2) Elektroplattierung S 332.

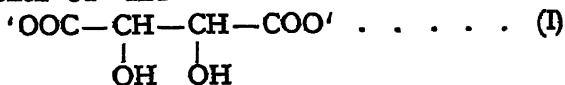
3) Handbuch S. 307.

Wasser unter Umrühren gelöst, worauf die anderen 5 Liter Wasser zuzusetzen sind. Die in diesen Bädern erhaltenen Niederschläge zeichnen sich nach Langbein durch schöne glänzende Farbe aus und sind sehr dicht.

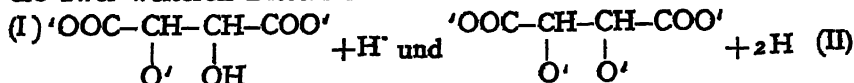
Der Zusatz von Sulfiten ist bei der Bereitung der Kupferbäder wesentlich. Im Verlauf des Prozesses bildet sich an den Anoden ein grüner Belag, wahrscheinlich Cuprocuprocyanid, daß dem Durchgang des Stromes erheblichen Widerstand bietet. Dieser Belag läßt sich durch Zusatz von Sulfiten leichter vermeiden, und wenn er vorhanden ist, leichter in Lösung bringen. Ist der an den Anoden entstehende Belag rein weiß und wird seine Menge erheblich, so ist dies ein Beweis dafür, daß das Bad allmählich an Cyankalium verarmt ist. Es muß deshalb Cyankalium zugesetzt werden, doch darf seine Menge nicht zu groß werden, da ja dadurch, wie aus der angeführten Arbeit von Spitzer ersichtlich, die Abscheidung des Kupfers wesentlich erschwert wird.

Häufig bildet sich auch an der Kupferanode ein brauner Belag, der den Stromdurchgang völlig behindern kann. Er besteht nach Langbein aus Paracyaniden, die bei der Elektrolyse gebildet werden. Derselbe muß durch Kratzen oder Brennen entfernt werden. Färbt sich das Bad im Laufe des Prozesses blau und die Anoden belegen sich mit blaßgrünem Kupfercyanur, so ist dies gleichfalls ein Zeichen, daß der Elektrolyt an Cyankalium verarmt ist und macht sich dessen Zusatz erforderlich. Es wird im Bad allmählich das Cyanion an der Anode oxydiert unter Bildung von Karbonaten. Durch die notwendig werdende Zuführung von Cyankalium und dessen Oxydation wird im Laufe der Zeit das Kupferbad so dick, daß das Aussehen der Niederschläge darunter wesentlich leidet. Dann muß das Bad erneuert oder sehr erheblich verdünnt werden.

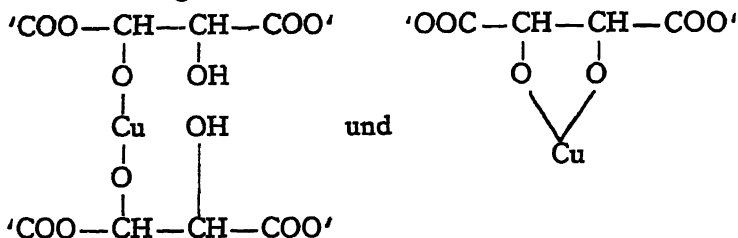
Von verschiedenen Autoren, so von Roseleur und von Weil, sind alkalische Kupfertartratlösungen für die Verkupferung empfohlen worden. In einer Lösung von Kupritartrat existieren in geringer Menge die Ionen Cu und



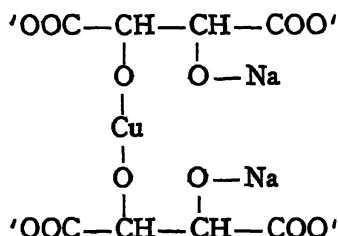
Das Tartration erleidet aber, wenn auch in höchst geringer Menge, die zwei weiteren Dissoziationen



wonach es als eine sehr schwache zweibasische Säure wirkt. Durch Zusatz von Alkali, d. h. Hydroxylion, müssen die Mengen dieser beiden neuen Ionen vermehrt werden, da das Wasser noch weniger dissoziiert ist. Dieses Gleichgewicht wird aber fortwährend gestört, da die freien Kupferionen sich mit den Anionen I und II zu den sehr wenig dissoziierten komplexen Anionen



verbinden. Steigert man die OH'-Konzentration noch mehr, so können auch komplexe Anionen auftreten wie



Aus diesen Verhältnissen ergibt sich, daß man es bei der Abscheidung des Kupfers aus Tartratlösungen ebenfalls zum Teil mit der aus komplexen Anionen zu tun hat.

Roseleur empfiehlt beispielsweise folgendes Bad für Zinkverkupferung:

10 l Wasser,
 190 g Weinstein,
 425 g Natriumkarbonat kristallin,
 190 g Kupfervitriol,
 $\frac{3}{4}$ l Atznatronlauge, 16 Grad Bé

Sehr häufig beobachtet man bei den in cyankalischen Lösungen galvanisierten Waren, daß sie nach einiger Zeit schwarze Flecken bekommen. Diese Erscheinung tritt fast nur bei gegossenen Metallwaren auf und die Ursache ist darin zu suchen, daß in den Poren des Metalls unter dem Niederschlag cyankaliumhaltige Badlösung sich befindet. Diese Lösung schwitzt allmählich aus den Poren aus und wirkt lösend und zersetzend auf den Kupferniederschlag, schwarze Flecken bildend.

Nach Langbein soll man diese haßliche Fleckenbildung vermeiden, indem man die Waren in eine Mischung von 1 Teil Essigsäure und 50 Teilen Wasser legt, wodurch die cyankalische Losung zerstört wird. Mit ihrer Beseitigung kann natürlich auch die Fleckenbildung nicht mehr auftreten.

Nach dem D.R.P. 143 575 von Weber kann man die Flecken, die nach ihm dem Gebrauch von Cyankali, Arsenik, Salmiak usw. zuzuschreiben sind, dadurch entfernen, daß die Waren nach der Galvanisierung in einem Bad nachfolgender Zusammensetzung anodisch behandelt werden, während als Kathode Kohle benutzt wird. Als Bad verwendet man folgende Lösung:

50 l Wasser,
2 kg Weinstein,
1 kg Natriumbikarbonat,
1 kg Seifenrinde,
1 kg Süßholzwurzel

Die letzten Bestandteile werden vorher gekocht und dann die Lösung dem Bad samt den unlöslichen Bestandteilen zugesetzt. Bei Zink- und Bleigegenständen empfiehlt es sich, den genannten Stoffen noch 1 kg Essigsäure zuzusetzen.

Patentanspruch

1. Verfahren zur Verhütung des Ausblühens und Rostens von galvanisch plattierten Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß die fertig galvanisierten Waren in ein aus Wasser, Seifenrinde, Weinstein, doppelkohlensaurem Natron und Süßholzwurzel bestehendes Bad als Anoden eingehängt und der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt werden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Bad bei galvanisierten Zink- und Bleigegenständen Essigsäure zugefügt wird.

Zum Schutze gegen das Anlaufen ist es üblich, verkupferte Waren zu zaponieren.

Kontaktverkupferung.

Es wurde bereits bei der Einleitung zu diesem Abschnitt erwähnt, daß sich Eisen- und Stahlwaren in einer Kupfervitriollosung mit Kupfer überziehen. Man macht von diesem Verfahren Gebrauch, indem man in eine Lösung von

10 l Wasser,
50 g Kupfervitriol,
50 g Schwefelsäure konzentriert,

die fett- und oxydfreien Eisen- und Stahlartikel kurze Zeit eintaucht und die Waren dann mit Wasser rasch und gründlich abspült und abtrocknet. Bei zu langer Einwirkungsdauer wird der Niederschlag pulvrig.

Für eigentliche Kontaktverkupferung kann man sowohl alkalische, wie cyankalische Kupferlösungen benutzen und zwar empfiehlt sich hierbei die Anwendung eines Aluminiumkontakts, da unter Verwendung von Zink sich je nach der Menge des in Lösung gegangenen Zinks Kupferzinklegierungen verschiedener Farben bezw. Messing zur Abscheidung gelangt. Auch lassen sich für Kontaktverkupferungen alkalische Kupferratratlösungen benutzen. Zweckmäßig werden dann diese Lösungen bei Temperaturen von 85—90° unter Benutzung von Aluminiumkontakt verwendet.

Nach dem D.R.P. 128319 von der Elektrometallurgie benutzt man zur Kontaktverkupferung mit Aluminium folgendes Bad:

100 l Wasser,
1 kg Kupfersulfat,
1,2 kg Cyankalum,
1,5 kg Atznatron

Der Patentanspruch lautet:

Ausführungsform des Verfahrens nach Patent 127464 zur Herstellung von Kupfer-, Zink-, Messing-, Bronzeniederschlägen, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Bades, welches neben dem oder den zu zersetzenden Metallsalzen, die gerade zur Reinhaltung des Kontakts erforderliche Menge eines Cyankalis, ferner Alkali und erforderlichenfalls einen geringen Anteil an Alkaliphosphat oder Pyrophosphat enthält.

Im allgemeinen läßt sich aus allen schwach alkalischen komplexen Kupferlösungen mit Aluminium- oder Magnesiumkontakt Kupfer abscheiden.

Verfahren zur Herstellung von Cyansalzen der Schwermetalle.

Zur Bereitung der Kupferbäder und überhaupt cyankalischer Bäder verschiedener Metalle sind in der neueren Zeit präparierte Salze in den Handel gelangt, welche man nur in einem bestimmten Verhältnis in Wasser zu lösen braucht, um sofort betriebsfähige Bäder zu haben.

Nach dem D.R.P. 200142 von Barth benutzt man ein gepulvertes Gemisch von Schwermetallcyaniden und Kaliumcyaniden zur Herstellung fester, haltbarer Elektrolyte. Beim Vermischen

großerer Mengen zeigt sich schon durch die bedeutende Warmentwicklung eine teilweise exotherm verlaufende Bildung fertiger Doppelcyanide. Bei den so erhaltlichen Salzen dienen nicht allein die zugefügten Leitsalze, sondern auch das zugefügte luftbestandige Cyanschwermetall als Schutzmantel gegen die Atmosphäre und der Zusatz an schützenden Leitsalzen kann geringer sein. Durch volliges Weglassen aller Kaliumverbindungen, d. h. Ersatz des pulverisierten Cyankaliums durch Cyannatrium läßt sich die Möglichkeit der Bildung hygroskopischer Pottasche im fertigen Salz ganzlich vermeiden. Die so erhaltenen Cyanidelektrolyte lösen sich in kaltem Wasser glatt zu Bädern von hervorragender Niederschlagsarbeit.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung eines Cyankalidoppelsalz liefern den Elektrolyten in fester und bestandiger Form, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle der fertigen Cyankalidoppelsalze ein Gemisch ihrer Komponenten verwendet wird.

Nach dem D R P 105299 von Dr. Courant erhält man Elektrolyte für elektrolytische Bäder, indem man die cyankalischen Doppelsalze mit schwefliger Säure behandelt, wobei man Salze erhält, die, in Wasser gelöst, den fertigen Elektrolyten geben. Für Kupfer wird beispielsweise folgende Verbindung angegeben:



Patentanspruch

Elektrolyt für cyankalische Bäder, bestehend aus dem mit schwefliger Säure behandelten Cyankaliumdoppelsalz des niederzuschlagenden Metalls.

Nach einem Verfahren der Langbein-Pfanhauser Werke erhält man Salze zur Herstellung von galvanischen Bädern dadurch, daß man die Laugen, die das Cyanur oder Cyanid eines Schwermetalls und Kaliumcyanid im Verhältnis

$\text{Me}(\text{CN})_2, \text{KCN} = 1:3$ oder $\text{MeCN}, \text{KCN} = 1:3$ enthalten, zur Kristallisation bringt und dieses Salz mit Metallcyanur oder Metallcyanid mischt, so daß der Cyankaliumüberschuß zur Bildung eines Doppelsalzes im Verhältnis $1:2$ verwendet wird.

Versilberung.

Für die elektrolytische Abscheidung des Silbers kommen neben einfachen auch dessen komplexe Salze in Betracht und zwar ist das für die Galvanostegie wichtigste Komplexsalz das Kaliumsilbercyanid. Dieses Salz verdankt seine allgemeine Anwendung der Eigenschaft, daß Silber aus seinen Lösungen in schöner, dichter

und glatter Form bei der Elektrolyse abgeschieden wird, während es aus einfachen Silbersalzlösungen leicht kristallinisch ausfällt. Dadurch erhält es aber geringere Festigkeit, was der meist erforderlichen mechanischen Nachbehandlung zum Nachteil gereicht.

Die Beobachtung der Silberausscheidung aus Kaliumsilbercyanidlösung verdanken wir Napier¹. Hittorf² fand, daß sich bei der Elektrolyse der genannten Lösung an der Anode Silber starker anreicherte, wodurch an der Kathode Verarmung eintrat, und er schloß, daß Kaliumsilbercyanid in die Ionen K und $(\text{AgCN} + \text{CN})'$ gespalten ist. Dadurch wurde die Frage aufgeworfen, wie der Entladungsvorgang der Silberionen an der Kathode ist. Nach Ostwald und Le Blanc wäre der Vorgang der Silberabscheidung ausdrückbar durch die Gleichung



Da aber die Ag-Konzentration nach Ostwald außerordentlich klein sein muß, so wurde dem Einwand, daß dann keine so sicheren immer wieder reproduzierbaren Potentialwerte erhalten werden durften, die Annahme entgegengestellt, daß sich die Ionen in fortwährender Schwingung zwischen dem Zustand der Freiheit und dem der komplexen Anionen befinden.

Haber nimmt an, daß die elektrolytische Silberabscheidung in cyankalischer Lösung in Form der Gleichung



vor sich geht, welche Annahme die größere Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Brunner³ unternahm genauere Messungen über den Einfluß der Stromdichte, des Cyankaliumgehalts und des Metallgehaltes auf die Stromausbeuten, deren Resultate in den folgenden Tabellen Seite 143, 144, 145 wiedergegeben seien.

Man ersieht daraus, daß die Stromausbeuten meist unter 100 % der Theorie liegen, wenn sie auch oft nahe an diesen Wert herankommen. Der kathodische Vorgang, der sich dem der Silberabscheidung beigesellt, kann kein anderer als die Entladung von Wasserstoffionen sein. Ist diese nur geringfügig, so führt sie nicht zur sichtbaren Entwicklung des Gases. Unter Umständen tritt letztere aber auch in erheblichem Umfange ein, dann erscheint das gleichzeitig abgeschiedene Silber stets schwammig. Begünstigt

1) Berz. J 25, 294

2) Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen

3) Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung der Metalle usw. Diss. Dresden 1907

Tabelle I A.

Stromausbeutebestimmungen in cyankalischen Silberbadern. A. Bei konstantem Silbergehalt und verschiedenem Cyankaligehalt. Elektrolyse von $\frac{1}{10}$ Mol AgCN + n Mol KCN in 1 Liter bei 18° C

a) in Wasserstoffatmosphäre mit Rührung								
I	2	3	I	II	III	IV	V	VI
n Mol KCN auf $\frac{1}{10}$ Ag CN in 1 l	Strom- dichte auf 1 qcm	Strom- stärke auf die Ka- thode von 44 qcm	Nr. des Ver- suches	auf der Kathode ab- geschiedenes Ag	im Silber- conulometer abgeschied Ag	Strom- ausbeute in %	Mittlere Badespannung	Art des abgeschiedenen Ag, sonstige Beobachtungen
0,125	0,001	0,044	1	0,1519	0,1524	99,66	0,44	Ag nicht sehr schon abgesch ungleiche Rührung an der Anode AgCN
	0,002	0,088	a* 2 b*	0,1400	0,1550	90,33	schwankend	
	0,003	0,132	3	0,2331	0,2375	98,26		
	0,004	0,172	a 4 b	0,1772	0,1778	99,66	0,83	
	0,005	0,22	5	0,1963	0,2087	94,07	2—3	
0,3	0,001	0,044	a 6 b c	0,1837	0,1911	96,13	3,8—4,5	matt, weiß, etwas glanzend gleichmäßig glanzend glanzend etwas glanzend matt, am Rande schwammig
	0,002	0,088	a 7 b	0,2448	0,2572	95,18	0,14—0,26	
	0,003	0,132	8	0,3404	0,3415	99,68		
	0,005	0,22	a 9 b	0,1109	0,1117	99,28	0,4	
	0,01	0,44	10	0,1356	0,1364	99,41	0,37—0,45	
1,0	0,001	0,044	11	0,2530	0,2535	99,8	0,5—0,8	sehr schon abgeschieden sehr schon, etwas glanzend sehr schon, etwas glanzend sehr schon, etwas glanzend sehr schon, etwas glanzend
	0,002	0,088	12	0,4000	0,4008	99,8	1,5—1,6	
	0,003	0,132	13	0,2166	0,2165	100	0,12—0,14	
	0,004	0,176	a 14	0,1505	0,1510	99,67	0,24	
	0,005	0,22	a 15 b	0,1642	0,1648	99,64	0,35—0,32	

Tabelle I A (Fortsetzung)

I	2		3	b) in Luftatmosphäre mit Rührung					VI
	n Mol KCN auf 1/10 AgCN in 1 l	Strom-dichte auf 1 qcm	Strom-stärke auf die Kathode von 44 qcm	I Nr des Versuches	II auf der Kathode abgeschiedenes Ag	III im Silber-conflometer abgeschied Ag	IV Strom-ausbeute in %	V Mittlere Badspannung	
0,125	0,001	0,044	0,044	16	0,1150	0,1384	83,09	0,4	matt, weiß
	0,002	0,088	0,088	17	0,1647	0,1850	89,01	1—1,6	
	0,003	0,132	0,132	18	0,1736	0,1875	92,64	0,8	
	0,004	0,172	0,172	19	0,1631	0,1744	93,5	über 5	
0,3	0,001	0,044	0,044	a* 20 b	0,1177	0,1439	81,86	0,1—0,14	an der Anode AgCN matt, weiß, kleine Löcher in den Schichten schon, matt, stellenweise etwas glänzend sehr schon schwach glänzend sehr schon, schwach glänzend am Rande matt, in der Mitte [glänzend
	0,002	0,088	0,088	a* 21 b	0,1765	0,3816	96,88	0,24—0,28	
	0,003	0,132	0,132	a* 22 b	0,3804	0,3898	89,1	0,35	
	0,005	0,22	0,22	23	0,1799	0,1898	97,59	0,34	
	0,01	0,44	0,44	24	0,3016	0,3068	94,78	0,58	
	0,02	0,88	0,88	25	0,1653	0,1741	98,28	1,2	
	0,001	0,044	0,044	26	0,1843	0,1928	97,17	2,2	
	0,002	0,088	0,088	27	0,3679	0,3903	95,6	2,2	
1,0	0,003	0,132	0,132	28	0,1423	0,1575	90,35	0,14	bemahe glänzend schwach glänzend schwach glänzend schon matt schon matt
	0,004	0,176	0,176	29	0,1620	0,1766	91,67	0,25—0,3	
	0,005	0,22	0,22	30	0,2009	0,2097	95,8	0,32	
	0,001	0,044	0,044	31	0,1685	0,1713	98,36	0,4	
	0,002	0,088	0,088	32	0,1659	0,1707	97,2	0,4—0,47	
4,0	0,003	0,132	0,132	33	0,0618	0,0616	100	0,08—0,1	stellenweise glänzend schwach glänzend sehr schon matt pulverig kaum wagbar
	0,005	0,22	0,22	34	0,2180	0,2188	99,6	0,1	
	0,01	0,44	0,44	35	0,1703	0,1703	100	0,12	
	0,02	0,88	0,88	36	0,1644	0,1645	100	0,15	
	0,04	1,76	1,76	37	0,1949	0,1944	100,3	0,26	
					0,4178	0,4158	100,4	1,0	
					0,4580	0,6164	76,03	1,2—1,4	

Tabelle IA (Fortsetzung).

c) in Luftatmosphäre ohne Rührung								
I	2	3	I Nr des Ver- suches	II auf der Kathode ab- geschiedenes Ag	III im Silber- coulometer abgeschied Ag	IV Strom- ausbeute in %	V Mittlere Bads- pannung	VI Art des abgeschiedenen Ag, sonstige Beobachtungen
0,3	0,001	0,044	38	0,1415	0,1452	97,45	0,15—0,2	sehr schön, beinahe glänzend
	0,002	0,088	39	0,1886	0,1901	99,21	0,3—0,4	sehr schön, etwas glänzend
	0,003	0,132	40	0,1806	0,1803	100	0,54—0,6	schön matt, etwas glänzend
	0,005	0,22	41	0,1739	0,1790	97,15		graustrichig, am Rande schwammig, Gasentwicklung
1,0	0,001	0,044	42	0,1423	0,1462	97,33	0,09—0,1	matt, graustrichig
	0,002	0,088	43	0,1814	0,1820	99,67	0,14—0,18	matt, weiß
	0,003	0,132	44 ^a	0,1875	0,1892	99,10	0,2	matt, weiß
			44 ^b	0,3172	0,3192	99,37		
	0,005	0,22	45 ^a	0,1426	0,1581	90,13	0,8—1	pulverig, grau
			45 ^b	0,3306	0,3487	94,81		
	0,01	0,44	46	0,1125	0,1326	84,84	1—1,2	pulverig, grau
0,02	0,88	47	0,4054	0,6466	62,7	1,5—1,6	ganz locker, Ag fällt leicht ab	
4,0	0,001	0,044	48	0,1338	0,1367	97,88	0,14—0,4	glänzend
	0,002	0,088	49	0,1726	0,1767	97,77	0,26—0,5	glänzend
	0,003	0,132	50	0,2045	0,2160	99,27	0,38—0,46	glänzend
	0,005	0,22	51	0,1337	0,1455	91,89	0,8—0,88	matt, Gasentwicklung
			52	0,1873	0,2143	87,4		
	0,01	0,44	53	0,2856	0,3896	73,31	1,0—1,4	schwammig, lebh. Gasentwickl
	0,02	0,88					1,2	schwammig, lebh. Gasentwickl

wird die Entladung der Wasserstoffionen durch im Elektrolyten gelosten Sauerstoff, der als Depolarisator wirkt, beeinträchtigt wird sie durch die Zunahme der Konzentration des freien Cyankaliums in der Lösung, denn dieses Salz wird durch Wasserhydrolytisch gespalten. Obgleich diese Spaltung mit zunehmender Verdünnung fortschreitet, so ist der Fortschritt der Hydrolyse ein langsamerer als der der Verdünnung, d. h. in konzentrierter Cyankaliumlösung ist die OH' -Konzentration größer als in verdünnter. Die OH' bestimmen aber die Konzentration der H in wässriger Lösung, das Anwachsen jener erschwert die kathodische Entladung dieser. Tatsächlich ließ sich auch nachweisen, daß eine Steigerung der Alkalität die Wasserstoffentwicklung herabdrückt und dadurch die Stromausbeute an Silber erhöht.¹

Der Einfluß des Cyankaliumgehalts auf die Stromausbeute an Silber macht sich dahin geltend, daß sie sich mit steigendem Cyankaliumgehalt unter sonst gleichen Verhältnissen erhöht. Während die Stromausbeuten schon in der Lösung $1/10 \text{ Ag CN} + 1,25/10 \text{ KCN}$ recht gute sind, betragen die Ausbeuten bei $1/10 \text{ Ag CN} + 3/10 \text{ KCN}$ fast durchweg mehr als 99 % und bei $1/10 \text{ Ag CN} + 40/10 \text{ KCN}$ entsprechen sie genau der Strommenge.

Mit abnehmendem Silbergehalt wird, wie in Tabelle I B Versuch 1—10 lehren, bei gleichbleibendem Cyankaliumgehalt die Stromausbeute an Silber schlechter, sie nimmt aber so langsam ab, daß bei der Stromdichte von 0,003 Ampere/qcm selbst in einer in bezug auf $1/100 \text{ Ag}$ -Lösung die Ausbeute noch über 90 % liegt.

Der Einfluß der Stromdichte äußert sich bei gleicher Zusammensetzung des Elektrolyten und immer unter alleiniger Berücksichtigung der in Wasserstoffatmosphäre ausgeführten Versuche stets derart, daß mit steigender Stromdichte die Ausbeuten an Silber fallen.

Bei Gegenwart von Luft zeigt sich, daß die Silberausbeute mit steigender Stromdichte stets durch ein Maximum geht. Dieses liegt bei dem meist untersuchten Silbergehalt von $1/10 \text{ Ag CN}$ im Liter etwa bei 0,005 Ampere/qcm und geht bei Abnahme des Silbergehalts auf niedrigere Stromdichten (Siehe Tabelle I A b und I A c).

Die Erklärung ist darin zu suchen, daß auch bei Sättigung der Lösung mit Luft die Konzentration des gelosten Sauerstoffs so klein ist, daß er seine depolarisierende Wirkung auf die Wasserstoffentladung nur bei geringer Stromdichte in merklichem Grade betätigen kann. Je größer diese ist, einem um so geringeren Teil des Stroms kann der von der vorhandenen kleinen Sauerstoffmenge verbrannte Wasserstoff entsprechen.

¹⁾ Brunner, Diss S 37

Tabelle I B

Stromausbeutebestimmungen in cyankalischen Silberbadern

B Bei konstantem Cyankalgehalt und verschiedenem Silbercyanidgehalt

Elektrolyse von m Mol Ag CN + 0,3 Mol KCN im Liter bei 18° C

1	2	3	a) in Wasserstoffatmosphäre mit Rührung					
m Mol Ag CN auf 0,3 KCN im Liter	Strom-dichte auf 1 qcm	Strom-stärke auf der Kathode 1 44 qcm	I Nr des Versuches	II auf der Kathode abgeschied Ag	III im Silber-coulometer abgeschied Ag	IV Strom-aus-beute in %	V Mittlere Bad-spannung	VI Art des abgeschied Silbers, sonstige Beobachtungen
1/10	0,001	0,044	1	0,3534	0,3532	100	0,12—0,3	matt
	0,002	0,088	2	0,3485	0,3478	100,14	0,37	matt
	0,003	0,132	3	0,3255	0,3267	99,66	0,44—0,5	matt
	0,005	0,220	4	0,3485	0,3498	99,63	0,76—1,0	matt
	0,01	0,44	5	0,3452	0,3479	99,2	1,26—1,34	matt, etwas schwammig
	0,02	0,88	6	0,2422	0,2909	83,2	2,7	schwammig
1/100	0,001	0,044	7	0,3628	0,3707	97,87	0,15—0,2	weiß
	0,002	0,088	8a	0,3378	0,3418	98,83	0,5 —0,62	weiß
			8b	0,3923	0,4013	97,76		
	0,003	0,132	9	0,2679	0,2940	91,12	0,6 —0,7	weiß
	0,005	0,22	10	0,1877	0,3277	57,99	1,2	schwammig, Gasentwicklung

1	2	3	b) in Luftatmosphäre mit Rührung					
m Mol Ag CN auf 0,3 KCN im Liter	Strom-dichte auf 1 qcm	Strom-stärke auf der Kathode 1 44 qcm	I Nr des Versuches	II auf der Kathode abgeschied Ag	III im Silber-coulometer abgeschied Ag	IV Strom-aus-beute in %	V Mittlere Bad-spannung	VI Art des abgeschied Silbers, sonstige Beobachtungen
1/10	0,001	0,044	11	0,3840	0,4154	92,44	0,13	schwach glänzend
	0,002	0,088	12	0,3173	0,3368	94,21	0,2	schwach glänzend
	0,003	0,132	13	0,3536	0,3740	94,54	0,42	matt
	0,005	0,220	14a	0,2148	0,2248	95,55	0,6 —0,68	matt
			14b	0,3815	0,4066	93,83		
	0,01	0,44	15	0,2993	0,3120	95,93	1,2 —1,5	etwas schwammig
	0,02	0,88	16	0,6498	0,7166	90,69	2,2	schwammig, Gasentwicklung
1/100	0,001	0,044	17	0,3227	0,3607	89,47	0,15—0,23	schwach glänzend
	0,002	0,088	18	0,3690	0,3943	93,58	0,35—0,6	schwach glänzend
	0,003	0,132	19	0,2690	0,3322	81,00	0,8 —0,84	grau, matt, Gasentwicklung
	0,005	0,22	20	0,1449	0,2369	61,17	1,5	schwammig, Gasentwicklung

Cy'-Ionen, die den Cyanverlust der Bader mitbewirkt, dadurch erheblich vermindert wird

Diese Ansicht von Jordis wird durch die Untersuchungen von Brunner nicht gestützt. Da Chlorkalium die Hydrolyse des Kaliumcyanids zurückdrängt, eine gewisse Alkalität aber die Stromausbeuten an Silber zu erhöhen vermag, so bietet demnach auf Grund des neueren Tatsachenmaterials die Gegenwart des Kaliumchlorids nicht nur keinen Vorteil sondern sogar Nachteile

Für starke Versilberung nach Gewicht werden in der Galvanoplastik hoher konzentrierte Silberbäder beliebt und zwar gibt Langbein¹ hierfür folgende Zusammensetzung

250 g Kaliumcyanid,
250 „ Silbercyanid,
10 l Wasser

Stromspannung 1 Volt Stromdichte 0,3 Ampere/qdm

Für Starkversilberung ist eine beständige Bewegung von wesentlicher Bedeutung, da nur dadurch die Knospen- oder Rinnenbildung an der Ware zu vermeiden ist und ein glatter, dichter gleichmäßiger Niederschlag gewährleistet wird

Nach Kern² erhält man sehr gute Silberniederschläge aus einer Silbermethylsulfatlosung mit 6% Silber und 15% Methylsulfosaure. Die Stromdichte kann 2,2 Ampere/qdm bei einer Spannung von 0,35 bis 0,45 Volt betragen. Durch ein organisches Reagenz soll sich der Niederschlag noch verbessern lassen. Glatte Niederschläge bekommt man auch aus einer Losung von methylsulfosaurem Silber oder borflußsaurem Silber, wenn man auf 12 bis 15000 Teile des Elektrolyten ein Teil Gummiarabicum oder Gelatine zufügt. Ist davon zu viel vorhanden, so wird der Niederschlag weniger glatt. Bei 1 Teil auf 5000 wird er dunkel, bei größerem Zusatz schwammig. Der Verfasser mochte hier anschließend bemerken, daß nach seinen Beobachtungen die Methylgruppe im Verlauf der Elektrolyse der Oxydation unterliegt, wodurch aus dem Silbermethylsulfat Silbersulfat wird. Bei Gegenwart dieses Salzes tritt aber leicht die Bildung von kristallinischen Silberniederschlägen ein.

Erwähnt sei hier noch, daß Snowdon³ Silberniederschläge aus salpetersauren Lösungen erzeugt, wobei die Kathode 500 bis 2200 Umdrehungen machen muß. Die Niederschläge sollen so gut gewesen sein, daß sie galvanotechnisch brauchbar sind. Nicht

1) Handbuch S 340

2) Zeitschr. f. Elektroch. XII, S 247

3) Zeitschr. f. Elektroch. XII, S 273

brauchbar für die Galvanotechnik insbesondere für die Versilberung sind nur Kathodenrotationsgeschwindigkeiten von 2200 Umdrehungen pro Minute

Nach dem D R P Nr 92132 von Jordis benutzt man zur Versilberung ein Bad nachfolgender Zusammensetzung

10—30 g Silbernitrat,
30—50 „ Ammoniumlactat,
1 l Wasser

Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion

Das milchsäure Ammon kann besonders bei Gewichtsversilberung zum Teil oder ganz durch milchsäures Kali ersetzt werden. Von Wichtigkeit ist die Reinheit der Milchsäure. Manchmal arbeitet das Bad zu Beginn schlecht, Kupfer im Bad stört nicht. Man kann bei leichter Versilberung Stromdichten bis zu 1 Ampere anwenden, für Dauerarbeiten dagegen niedrigere von 0,2—0,3 Ampere/qdm. Das Silber ist von groberer Struktur als aus cyankalischen Bädern, läßt sich aber mit Stahl und Blutstein vollkommen polieren. Es wird nicht gelb und läuft nicht leichter an als massives Silber.

Bei starker Versilberung verfährt man gewöhnlich in der Weise,

daß man die Kathodenstangen entweder in horizontaler oder vertikaler Richtung bewegt. Langbein empfiehlt z. B. obenstehend abgebildeten Apparat, dessen Betriebsweise aus der Figur leicht ersichtlich ist.

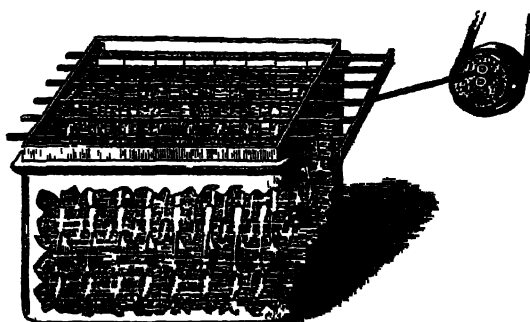


Fig 9

Bei der Versilberung von Kupfer und Kupferlegierungen ist zu beachten, daß diese vor der Versilberung amalgamiert (verquickt) werden und zwar hat das Verquicken den Zweck, den Silbermederschlag besser haftend zu machen. Bei der Verquickung verfährt man in der Weise, daß man die Waren in eine wässrige Lösung von Cyanquecksilberkalium taucht, die 20—25 g Cyanquecksilberkalium und 25 g Kaliumcyanid pro Liter enthält. Die Verquickung erfordert nur wenige Sekunden. Ein zu langes Verquicken macht die Waren leicht bruchig, und es ist auch zu beachten, daß die Waren nach dem Verquicken rasch abgespült und in das Silberbad gebracht werden müssen, damit namentlich bei

dunneren Waren die Verquicklung nicht zu tief geht, da sie sonst sehr biuchig werden

Gegenstände aus Eisen, Nickel, Zink, Zinn, Blei, Britannia müssen vor der Versilberung sorgfältig und festhaftend verkupfert und verquickt werden, weil sonst bei der nachfolgenden Bearbeitung mit dem Polierstahl das Silber aufsteigt

Nach dem DRP 107248 der Société Anonyme Le Feiro-Nickel kann man Eisen und Eisenlegierungen, wie Ferro-Nickel, Nickelstahl u dergl ohne vorherige Verkupferung direkt versilbern Die Erfinderin hat bereits fruher die bekannte Tatsache, daß die Alkalamalgame in Gegenwart von Wasser das Eisen und andere Metalle derselben Klasse zu amalgamieren vermogen, derart benutzt, daß auf dem Gegenstand aus Ferro-Nickel, Nickelstahl usw ein elektrolytischer Niederschlag von Kalumsilberamalgam erzeugt wurde Der sorgfältig gereinigte Gegenstand wird zu diesem Zweck als Kathode in ein Bad folgender Zusammensetzung gebracht

Destilliertes Wasser	10 l
Silberchlorid	10 g
Quecksilberoxyd	10 „
Kalumcyanid	35 „
Kalumnitrat	40 „
Kalumhydroxyd	30 „

Unter der Wirkung eines geeigneten Stroms überzieht sich der Gegenstand rasch mit einer Silberschicht, welche nach leichter Behandlung mit Bimssteinpulver genügt, um die eigentliche Versilberung nach der ublichen Arbeitsweise ausfuhrbar zu machen

Dieses Verfahren ergab relativ gute Resultate, jedoch wurde die Wirkung des Grundierungsbades sehr rasch unregelmäßig und erforderte große Sorgfalt; auch in anderen Beziehungen erwies es sich als wenig praktisch

Die Erfindern beseitigt diese Schwierigkeiten, indem sie in den Niederschlag aus einfachem Natriumamalgam oder Ammoniumamalgam, erhalten durch Eintauchen des Gegenstandes in ein geeignet zusammengesetztes Bad, Silber einführt durch lose Berührung des mit dem einfachen Alkalamalgam überzogenen Gegenstandes mit einem geeigneten Bade Hierauf erfolgt die eigentliche elektrolytische Versilberung in ublicher Weise nach vorhergehendem Durchziehen durch das gewöhnliche Amalgambad Das verbesserte Verfahren wird wie folgt ausgeführt

1. Die Gegenstände aus Ferro-Nickel, Nickelstahl usw werden mit fein mattierter Oberfläche nach einer sorgfältigen Reinigung

mittels Kalilauge, feinem Bimssteinpulver und guter Wasserspülung in folgendes Bad getaucht

a) Auf 1 Liter Bad

Salzsaure	350 ccm
Wasser	650 „
Natriumchlorid	100 g
Natriumkarbonat	50 „
Quecksilberchlorid	65 „

Die Gegenstände überziehen sich mit Natriumamalgam, welches durch Spülung mit einer Lösung von

- b) 200 g Mononatriumkarbonat in 1 Liter Wasser fixiert wird
Nach dieser Fixierung werden die Gegenstände in ein Bad getaucht, bestehend aus einer Lösung von

- c) 30 g kristallisiertem Silbernitrat in 1 l 30gradiger Salpetersäure

In diesem Bad verbleiben die Gegenstände mindestens so lange, bis sie wieder weiß geworden sind, jedoch nicht länger als höchstens 12 Stunden, worauf man sie, wie unter b, mit einer Natriumkarbonatlösung spült. Die Grundierung kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man die unter Anwendung des Bades a in Natriumamalgam überzogenen Gegenstände durch eine Lösung b 1 von 50 g Chlorammonium in 1 l Wasser zieht und nach Spülung mit reinem Wasser in einem Kaliumsilbercyanidbad, z B das gewöhnliche Bad aus 500 g Cyankalium und 250 g Chlorsilber in 10 l Wasser, langsam und schwach „weißen“ läßt. Hierauf bringt man sie in das unter c genannte Bad, worin sie bis zur völligen Weiße, jedoch nicht länger als höchstens 12 Stunden verbleiben, worauf man sie wie unter b mit einer Mononatriumkarbonatlösung spült.

2 Die auf dem einen oder anderen der beiden beschriebenen Wege grundierten Gegenstände können nun nach raschem Durchziehen durch eine verdünnte Quecksilberoxydlosung, gewöhnliche Quickbeize 1 g Merkurinitrat in 1 l Wasser und folgendem Spülen mit reinem Wasser in der üblichen Weise mit der elektrolytischen Versilberung (Bad 500 g Cyankalium, 250 g Chlorsilber in 10 l Wasser) versehen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Versilbern von Gegenständen aus Eisen und Eisenlegierungen, insbesondere aus Ferro-Nickel, Nickelstahl u dergl., dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstände zunächst eine Grundierung mit Natriumamalgam erhalten, durch Eintauchen in ein aus Salzsaure, destilliertem Wasser, Chlornatrium, Natrium-

karbonat und Quecksilberchlorid bestehendes Bad und durch Fixieren des Natriumamalgamüberzuges vermittelt einer Losung von Mononatriumkarbonat, hierauf zwecks Einföhrung von Silber in den Amalgamüberzug mit einer Losung von Silbernitrat in Salpetersäure behandelt und schließlich in bekannter Weise nach zuvorigem raschem Durchziehen durch ein quecksilberoxydhaltiges Bad auf elektrolytischem Wege versilbert werden

2 Eine Ausführungsform des unter 1 geschützten Verfahrens, bei welcher die Gegenstände mit einer Losung von Mononatriumkarbonat, mit einer wässrigen Chlorammonlösung und dann nach Wasserspülung mit einer Losung von Silber in Cyankalium behandelt werden

Sehr häufig wird auch direkte Versilberung von Britannia, Zinn, Neusilber gewünscht. Zu diesem Zweck bedient man sich eines Silberbades mit sehr hohem Cyankaliumgehalt, und zwar wird aus diesem Silber mit so hohen Stromdichten niedergeschlagen, daß die Waren häufig ein graues Aussehen bekommen. Man hängt sie dann in ein gewöhnliches Silberbad und beendet die Versilberung mit normalem Strom.

Auf Hochglanz polierten Gegenständen haftet Silber schlecht, weshalb man diese zweckmäßig vorher mit Bimssteinpulver abreibt. Das Einhängen der Waren in die Silberbäder hat in solcher Weise zu geschehen, daß von dem teuren Metall möglichst wenig auf den Einhängedrähten niedergeschlagen wird. Man erzielt dies dadurch, daß man die Drähte mit Isolierlack überzieht und nur die Auflagefläche freiläßt, oder aber man benutzt zum Einhängen Silberdrahtchen, die man, wenn sie zum Aufhängen infolge zu starken Niederschlags nicht mehr gebrauchsfähig sind, auf Silbersalze verarbeitet.

Bei der Versilberung selbst verfährt man in der Weise, daß man die Waren zu Beginn mit einem starken Strom decken läßt und nach einigen Minuten auf die normale Spannung zurückgeht. Nach etwa einer Viertel Stunde werden die Waren, nachdem sie gleichmäßig mit einem matten, rein weißen Silberüberzug versehen sind, aus dem Bade genommen und scharf mit einer nicht zu feinen Messingdrahtbürste gekratzt, wobei der Niederschlag nicht aufsteigen darf. Ist dies der Fall, so ist auch beim Polieren ein Aufsteigen nicht mehr zu erwarten. Sind einzelne Stellen ohne Silber Niederschlag geblieben, so kratzt man diese unter Anwendung von Weinsteinpulver ganz besonders scharf. Nach dem Kratzen entfettet man zur Vorsicht nochmals durch Überbürsten mit Kalk-

brei, dekapiert durch Eintauchen in Cyankaliumlösung, spült ab, verquickt nochmals, bringt nach sorgfältigem Abspülen die Waren wieder ins Bad zurück und arbeitet mit normaler Stromdichte. Es ist besonders darauf zu achten, daß das Silberbad durch Cyanquecksilberkalium nicht verunreinigt wird, da sonst das Bad verdorben ist.

Bei der Versilberung von Bestecken, für welche wohl das meiste galvanisch niedergeschlagene Silber verwendet wird, ist es erforderlich, daß gewisse Teile, die der Abnutzung starker unterliegen, auch starker plattiert werden. Der ursprüngliche Weg, dies zu erreichen, war der, daß man die Bestecke, nachdem sie eine gewisse Auflage hatten, aus dem Bad herausnahm, trocknete und die Stellen, welche keinen weiteren Niederschlag annehmen sollen, mit Decklack überzog.

Nach dem D R P 126053 von Buck verfährt man in der Weise, daß die Löffel derart in ein Gestell gehängt werden, daß je 2 Löffel mit ihren Innenseiten gegeneinander gewendet und nur an den Außenseiten Anoden angeordnet sind.

Die Württembergische Metallwarenfabrik Geislingen D R P 76975 bringt im Bade zwischen Ware und Anode freihängende Platten aus isolierendem Material (Glas, Ebonit usw.) mit größeren oder kleineren Ausschnitten an. Hierdurch erhalten die den Ausschnitten gerade gegenüberliegenden Stellen der Ware eine stärkere, die von den vorgehängten Platten gegen eine direkte Stromwirkung mehr oder weniger geschützten Stellen eine dünnere Metallaufgabe. Der Patentanspruch geht dahin:

Verfahren zur gleichzeitigen Erzielung verschieden starker galvanischer Metallniederschläge auf demselben Gegenstand dadurch, daß zwischen letzteren und Anode freihängende Platten aus isolierenden Stoffen angeordnet werden.

Eine sehr häufige, wenig erwünschte Erscheinung bei der Versilberung ist das gelbe Aussehen des Silberniederschlags, über dessen Entstehen noch keine Klarheit herrscht. Jordis¹ weist auf die Möglichkeit hin, daß es sich hierbei um die Entstehung von Silber-subcyaniden handelt, die beim Wassern etwa nach der Gleichung



zerfallen konnten. Diese Erscheinung bedingt ein Übergewicht des Silberniederschlags² und sie kann beseitigt werden, indem die versilberten Waren einige Zeit stromlos im Bade hängen bleiben, oder indem sie in Cyankaliumlösung eingetaucht werden.

1) Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen, S 36.

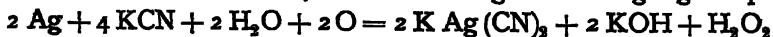
2) Lilly S Kollock, Journ Am Soc. 21, 911

Als ein weiterer Fehler bei der Versilberung muß das Auftreten von kristallinischen Niederschlägen bezeichnet werden. Diese Erscheinung ist bei cyankalischen Badern stets die Folge eines hohen Karbonatgehalts des Silberbades. Karbonate entstehen im Silberbade teils durch die Einwirkung der Luft auf die Cyanide, teils durch die anodische Oxydation des Cyanradikals zu Ameisensaurem Salz und weiter zu Kohlensäure. Jordis schreibt dem Formiat besonders günstige Wirkungen zu und empfiehlt dessen Zusatz zu neuen Silberbadern.

Man entfernt aus alten Badern die Karbonate durch Umsetzen mit Cyanbarium oder Cyancalcium, wobei Calcium- oder Bariumkarbonat ausfällt. Der Zusatz von Blausäure, der heute noch von manchen Praktikern geübt wird, empfiehlt sich deshalb nicht, weil ja bekanntlich wohl die Kohlensäure die Cyanide zersetzt, aber nicht umgekehrt die Blausäure Kohlensäure austreiben kann.

Als Anoden verwendet man bei Silberbadern stets Feinsilberanoden, weil dadurch die konstante Zusammensetzung des Bades in gewissem Maße gewährleistet wird, da das Silber sich anodisch quantitativ löst. Es kann jedoch der Fall eintreten, daß sich auf der Anode eine weiße Schicht von Cyansilber bildet, die dem Stromdurchgang sehr erheblichen Widerstand bietet. Dies tritt immer dann ein, wenn der Elektrolyt an freiem Cyankalium verarmt und die Lösung die Salze KCN $\text{AgCN} \sim 1 : 1$ enthält. Diese Bildung von Cyansilber an der Anode vermindert sich bei guter Ruhrgang bereits, wenn die Salze KCN $\text{AgCN} \sim 1,25 : 1$ in der Lösung vorhanden sind und sie ist unter allen Umständen verschwunden, wenn das Verhältnis beider Salze etwa $2 : 3$ ist. Umgekehrt dagegen macht sich ein zu hoher Cyankaligehalt dadurch bemerkbar, daß sich die zu versilbernden Waren längere Zeit nach Stromschluß nicht mit einem mattweißen Silberniederschlag überzogen haben, sondern einen dunklen in Grauschwarz spielenden Ton zeigen und der Niederschlag ein kristallinisches Gefüge aufweist.

Bei der Verwendung von Silberanoden ist jedoch zu beachten, daß sich Silber ebenso wie Gold in Cyankaliumlösungen bei Gegenwart von Luftsauerstoff löst, wobei sich folgender Vorgang abspielt:



Brunner¹ hat gefunden, daß sich in einer normalen Cyankaliumlösung, wobei das Silberblech aus der Lösung hervorragte, innerhalb 8 Tagen 0,9094 g Silber lösten und zwar war das Blech an der Berührungsfläche von Lösung und Luft am stärksten korrodiert.

¹) Diss. Dresden 1907, S. 33

Es ergibt sich daraus, daß die Anoden während der Ruhepausen stets aus dem Bad herausgenommen werden müssen, da sonst eine Verdickung des Bades zu erwarten ist.

Macht sich trotz Verwendung von Silberanoden etwa wegen zu geringer Anodenfläche im Laufe der Zeit eine Verstärkung des Bades notwendig, so erreicht man sie am besten durch Zusatz von Cyansilberkalium

Entsilberung

Bezüglich der Entsilberung von Eisenwaren sei auf das D R P Nr 189876 von Harbeck, das bereits bei der Entwicklung erwähnt wurde, hingewiesen ¹ Man kann das Silber auch von dem Grundmetall entfernen, indem man die zu entsilbernden Waren anodisch in einer Cyankaliumlösung (1:20) behandelt, wobei das Silber sich auf den Kathoden, wozu man Silberbleche oder mit Öl eingeriebene Stahlbleche nehmen kann, niederschlägt

Kupferwaren entsilbert man mit einem Gemisch von 100 g konzentrierter rauchender Schwefelsäure und 100 g Salpetersäure von 40° Bé Dieses Säuregemisch muß jedoch vor Wasseraufnahme geschützt werden, da es bei Gegenwart von Wasser auf das Kupfer einwirkt

Versilberung durch Eintauchen, Kontakt oder Anreiben.

Zur Eintauchversilberung von Kupfer- und Messinggegenständen oder so plattierten Gegenständen empfiehlt Langbein² folgende Lösung

Wasser	. 1 l
Silbernitrat	10 g
98% Kaliumcyanid	35 „

Zur Bereitung des Silbersuds löst man das Silbersalz sowie das Cyankalium je in 1/2 l Wasser und gibt unter Umrühren die Lösung des Silbersalzes zu der Kaliumcyanidlösung, wobei sich das ausfallende Silbercyanid sofort wieder löst Der Silbersud ist bei der Benutzung in einer Porzellan- oder emaillierten Schale zu erwärmen und es sind darin die gut entfetteten Waren einzutauchen, bis sie gleichmäßig versilbert sind Ein vorheriges Verquicken ist nicht erforderlich Zu Beginn ist der Niederschlag glänzend und wird bei längerem Eintauchen matt Eine Verstärkung der Eintauchversilberung ist natürlich ausgeschlossen Roseleur empfiehlt zur Eintauchversilberung eine Lösung von Silbernitrat

1) S S 72

2) Handbuch, 450

in Natriumsulfit Bei der Bereitung dieser Losung verfährt man in der Weise, daß man einer gesättigten Losung von Natriumsulfit soviel Mononatriumsulfit zusetzt, bis die Losung schwachsauer reagiert Zu dieser Losung gibt man eine konzentrierte von Silbernitrat, bis die sich ausscheidenden Flocken von Silbersulfit sich nur noch träge lösen Die Losung, die man in der Kalte verwenden kann, und die bei schwacher Versilberung sehr schon glänzende Niederschläge gibt, muß vor der Einwirkung des Lichts geschützt werden, weil sonst Zersetzung eintreten würde

Zum Weißsieden kleiner Massenartikel gibt Langbein¹ folgendes Verfahren an

Man bereitet einen Teig aus

25 g Silberchlorid,
1250 „ Weinsteinpulver,
1250 „ Natriumchlorid,

indem man die genannten Chemikalien mit Wasser zu einem Brei mischt, den man zur Vermeidung der Zersetzung durch das Licht in einem dunklen Glas aufbewahrt, Sollen kleine Artikel aus Kupfer oder Messing weißgesotten werden, so erhitzt man in einem emaillierten Kessel von 3—5 l Inhalt reines Wasser zum Sieden, gibt 2—3 Eßlöffel von dem Teig hinzu, der sich glatt auflöst und bringt nun die Metallobjekte in einem Steinzeugsieb in die Losung, wobei man kräftig umrührt Bei jeder neuen Operation muß eine neue Menge der obengenannten Mischung zugegeben werden Nimmt der Weißsud schließlich eine grünliche Farbe von aufgelöstem Kupfer an, so ist er unbrauchbar geworden

Zur Kontaktversilberung von Gegenständen aus Kupfer oder Messing kann folgendes Bad Verwendung finden

Wasser 1 l,
Silbernitrat krist . . 15 g,
60 % Kaliumcyanid 40 „

Das Bad ist etwas zu erwärmen, damit der Niederschlag nicht zu langsam erfolgt Als Kontaktmetall eignet sich besonders Zink, wobei natürlich gut umgerührt werden muß

Sollen Gegenstände aus Eisen versilbert werden, so empfiehlt sich zu obigem auf 80—90° erwärmten Bad ein Zusatz von 8—10 g Ätzkali und die Anwendung von Aluminium als Kontaktmetall

Darlay (D R P 128318) empfiehlt folgendes Bad zur Kontaktversilberung mit Aluminium

¹⁾ Handbuch S 453

Wasser	25 l,
Silbernitrat	500 g (soll wohl 50 g heißen),
Kaliumcyanid	250 „
Atzkali	100 „

Der Patentanspruch lautet

Ausführungsform des Verfahrens nach Patent 127464 (s Nickel)¹ zur Herstellung von Silber-, Zinn-, Blei- und Goldniederschlägen, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Bads, welches neben dem zu ersetzenden Metallsalz und einem Alkali ein Cyanalkali in starkem Überschuß oder ein Alkali, ferner ein Cyanalkali, sowie ein Phosphat oder Pyrophosphat der Alkalien, letztere in annähernd gleichen Verhältnissen enthält

Zur Versilberung von Eisen und Stahl in heißem Bad wird folgende Zusammensetzung empfohlen

40 l Wasser,
50 g Silbernitrat,
500 „ Cyankalium,
1000 „ Natriumphosphat

Nach dem D R P von Langer benutzt man zur Anreiberversilberung und Verzinnung und zum Putzen von Weißmetall eine Masse, die zweckmäßig aus

10 % Chlorammonium,
5 „ Zink,
0,4 „ Chlorsilber,
12 „ Kochsalz,
0,9 „ Zinn, neben
20 „ Weinstein,
51,7 „ Schlemmkreide besteht

Der Patentanspruch lautet

Masse zur Anreiberversilberung und Verzinnung und zum Putzen von Weißmetall, in der zwecks Kontaktwirkung mehrere Metalle enthalten sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse neben geringen Mengen Zink, Chlorsilber und Zinnchlorid zum größten Teil aus reinigenden und polierenden Bestandteilen, wie Chlorammonium, Natriumchlorid, Weinstein und Schlemmkreide besteht. Die Masse wird mittels eines Tuchlappens oder eines weichen Leders auf die Metallfläche aufgetragen und diese solange gerieben, bis sie sich gleichmäßig versilbert zeigt.

Langbein empfiehlt zur Anreiberversilberung folgende Mischung:

1) S S 77

10 g Chlorsilber, frisch gefällt,

10 „ Chlornatrium,

20 „ Kaliumkarbonat,

15 „ Schlemmkreide,

Wasser bis zur Konsistenz eines Teiges,

oder 10 g Chlorsilber, frisch gefällt,

30 „ Cyankalium,

Wasser bis zur erfolgten klaren Lösung,

Schlemmkreide bis zur Konsistenz eines Teiges

An Stelle letzterer giftigen Mischung soll folgende mit Vorteil benutzt werden

10 g Silberchlorid,

20 „ Chlornatrium,

20 „ Weinsteinpulver,

Wasser bis zur Teigkonsistenz

Gewichtsbestimmung von Metallniederschlägen.

Die einfachste Art der Gewichtsbestimmung von Metallniederschlägen besteht darin, daß man den zu plattierenden Gegenstand nach dem Entfetten, Verquicken und Abspulen unter Benutzung einer gewöhnlichen Wage in Wasser wiegt, hierauf ihn in irgend einem Bad eine gewisse Zeitdauer der Einwirkung des Stroms als Kathode aussetzt und diese Wagung unter Wasser nach einem gewissen Zeitraum wiederholt, wobei das erhaltene Mehrgewicht der Menge des Metallniederschlags entspricht. Eine ebenso einfache Methode zur Bestimmung des abgeschiedenen Metalls ergibt sich durch Benutzung eines Amperemeters, wobei man die abgelesene Amperezahl mit der Stundenzahl, welche der Gegenstand im Bade hing, zu multiplizieren hat, um die Amperestunden zu erhalten. Da man weiß, wieviel Metall pro Amperestunde zur Abscheidung gelangt, so sind die Amperestunden nur mit der dem Metall entsprechenden Grammzahl zu multiplizieren, um die abgeschiedene Metallmenge zu wissen. Diese Methode wäre sehr einfach, sie ist aber ungenau, einmal, weil im technischen Betrieb die Stromstärken gewissen Schwankungen unterworfen sind, dann aber auch, weil die Stromausbeuten in den verschiedenen Bädern verschieden groß sind.

Bei dem Plattieren der Edelmetalle hat sich das Bedürfnis herausgestellt, die Menge des aufzubringenden Metalls genau innehalten zu können, ohne daß sich während des Galvanisierungsprozesses ein Herausnehmen der Waren aus dem Bad zwecks

Nachwiegens nötig macht. In der Technik sind für diesen Zweck heute verschiedene Apparate in Anwendung. Bei der einen Art, den sogenannten metallometrischen Wagen, werden die auf den Waren niedergeschlagenen Metallmengen direkt gewogen, während bei der zweiten Art das Silbergewicht rechnerisch aus der Menge des Metalls sich ergibt, das in einem im gleichen Stromkreis eingeschalteten Voltameter abgeschieden wird.

Bei der metallometrischen Wage ist zu berücksichtigen, daß das Gewicht eines Körpers unter Wasser infolge des Auftriebs, den er erleidet, geringer als in Luft ist, und zwar um soviel geringer, als das Volumen der Flüssigkeit beträgt, welches durch den Körper jeweilig verdrängt wird. Da das spezifische Gewicht des Silbers 10,5 ist, so wiegen 10,5 g Silber — 1 ccm Wasser nur 9,5 g, und da das Silberbad meist ein spezifisches Gewicht von 1,035 hat, so wiegen 10,5 g Silber im Silberbad nur 9,465 g. Es waren demnach zur Ermittlung des Gewichts auf die Wagschale, wenn x die gewünschte Metallaufgabe ist,

$$x = 0,9465 \text{ g}$$

aufzulegen. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Waren

bereits tariert sind. Da aber auch auf den Aufhangedrähten der Waren sich Silber abscheidet, so hat sich in der Praxis ergeben, daß man nicht um 10 %, sondern nur um 4—5 % das Gewicht reduzieren darf, um ziemlich genaue Resultate zu erhalten.

Eine metallometrische Wage zeigt vorstehende Figur. Dieser Apparat wurde zuerst von Brandely angewandt und später von Roseleur verbessert ¹⁾

Die gußeiserne Säule S trägt den Wagebalken, an dessen einer Seite sich die Wagschale, an der anderen die Metallstange nebst Stangengerüst R zum Anhängen der zu versilbernden Waren

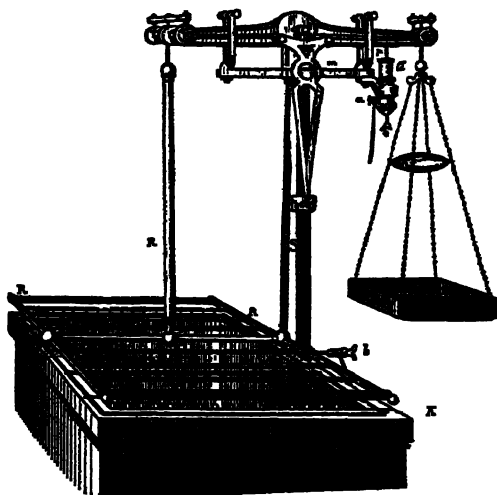


Fig. 10

1) Nach Langbein, S 354

befindet. Auf der die Silberlösung enthaltenden Wanne befindet sich eine mit dem Anodenpol durch die Klemmschraube *b* verbundene Kupfergarnitur *K*, auf der die Anodenstangen ruhen, während der negative Strom den am Stangengerüst *R* befindlichen Waren durch den in das Quecksilbergefaß *Q* tauchenden Metallstift *t* zugeführt wird. Der Apparat *Q* besteht aus einem Eisenrohr, welches durch einen Ebonitring mit Arm an dem die Sicherungsklammern tragenden Balken *m* festgeschraubt und gleichzeitig dadurch von der Wage isoliert ist. Im Eisenrohr befindet sich Quecksilber, dessen Niveau durch einen eisernen Kolben mittels der Schraube *c* höher oder tiefer gestellt werden kann, durch die Schraube *a* steht der negative Pol der Stromquelle mit dem Quecksilberrohre in Verbindung. Der Vorgang ist nun einfach folgender: Wenn die Wage nach Einhängen der zu versilbernden Waren durch aufgelegte Gewichte ins Gleichgewicht gebracht ist, stellt man durch die Schraube *c* das Niveau des Quecksilbers im Rohre *Q* so ein, daß der am Balken befindliche Platinstift *p* das Quecksilber gerade berührt, nun legt man auf die Wagschale das Totalgewicht des Silberniederschlags, der auf die Waren gebracht werden soll, wodurch der Platinstift weiter in das stromführende Quecksilber eintauchen wird, soweit, als die eine am Balken befindliche Sicherungsklammer dies gestattet. Durch das Eintauchen des Platinstiftes *p* in das Quecksilber ist der Strom geschlossen, die Versilberung der Waren beginnt und schreitet fort, bis der Niederschlag das Gewicht, welches auf die Wagschale gelegt wurde, erreicht hat. In diesem Falle tritt Gleichgewichtsstellung der Wage ein; der Platinstift *p* wird eben das Quecksilber noch berühren und gegen weitere Gewichtsvermehrung des Niederschlags wird das Niedergehen der das Stangengerüst tragenden Seite des Wagebalkens und somit die Aufhebung des Kontakts zwischen Platinstift und Quecksilber bewirken, wodurch nun die Stromzuführung unterbrochen ist. Wird die Ware nicht jetzt aus dem Bade entfernt, so wird ein Teil des Silberniederschlags durch den Cyankaliumüberschuß des Bades wieder gelöst, die Wagschale sinkt, wodurch der Platinstift mit dem Quecksilber wieder Kontakt erhält, und die Waren werden infolge des Stromschlusses weiter versilbern, bis das ursprüngliche Silbergewicht wieder niedergeschlagen ist. Es ist ersichtlich, daß man bei Benutzung einer solchen metallometrischen Wage den Prozeß auch über Nacht sich selbst überlassen kann, ohne befürchten zu müssen, daß mehr Silber als beabsichtigt, niedergeschlagen wird.

Bei der Verwendung voltametrischer Wagen macht man von der Tatsache Gebrauch, daß die durch denselben elektrischen Strom ausgeschiedenen Mengen verschiedener Metalle im Verhältnis ihrer elektrochemischen Äquivalente stehen. Der übliche Vorgang zur Ermittlung des Gewichts der Niederschlagsmenge auf Grund des obigen Gesetzes ist folgender:

An die Hauptstromleitung wird das Platinbad und ein Voltameter bekannter Art, ein Kupfer- oder Bleivoltameter in Hintereinanderschaltung angeschlossen und in die zu dem Bade führende Leitung ein Ausschalter sowie ein Badstromregulator eingeschaltet. Nachdem die negative Elektrodenplatte des Voltameters vor dem Einschalten desselben genau abgewogen worden ist und die mit dem Metallniederschlag zu vergleichenden Gegenstände an die Kathode des Bades gehängt sind, wird der Stromkreis mittels des Schalters geschlossen, so daß in dem Bade und in dem Voltameter die Niederschlagsarbeit beginnt.

Es sei nun g die Menge des im Voltameter ausgeschiedenen Vergleichsmetall, die man durch die Gewichtszunahme der Kathodenplatte im Voltameter bestimmt, ferner seien mit g_1 und g_2 die Äquivalentgewichte des im Bade abgeschiedenen Metalles und des Vergleichsmetall bezeichnet. Nach dem Faradayschen Gesetz besteht die Proportion

$$g : x = g_1 : g_2,$$

wobei x die fragliche Metallmenge bedeutet. Hieraus ergibt sich

$$x = \frac{g \cdot g_2}{g_1}$$

Wenn x gegeben ist, so findet man umgekehrt die Menge des im Voltameter auszuscheidenden Vergleichsmetall.

$$g = x \frac{g_1}{g_2}$$

Nach dem D.R.P. 120843 von Dr. Pfanhauser benutzt man eine voltametrische Wage, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der stromleitende Wagebalken die Kathodenplatte eines an die positive Hauptleitung angeschlossenen Voltameters hält und mittels eines stellbaren Kontakts an das über einen Badstromregulator mit der negativen Hauptleitung verbundene Bad angeschlossen ist. In nachfolgender Zeichnung ist eine derartige voltametrische Balkenwage schematisch dargestellt

Wie ersichtlich, ist die negative oder Kathodenplatte a des Voltameters v an den einen Arm des Wagebalkens w gehängt, welcher vorteilhaft mittels eines Glasprismas isoliert auf der Saule s der Wage aufruht. Der zweite die Wagschale tragende Arm der Wage trägt eine verstellbare Kontaktschraube c , welche in einen Quecksilbernopf n taucht, dessen Inhalt durch den Arm m mit der Saule s in leitender Verbindung steht. Letztere ist mit der Anode o des Bades leitend verbunden, dessen Kathodenplatte k über einen Badstromregulator r an die negative Hauptleitung 2 angeschlossen ist. Die positive Hauptleitung ist mit der Anode b des Voltameters verbunden. Unterhalb des die Voltameterkathode

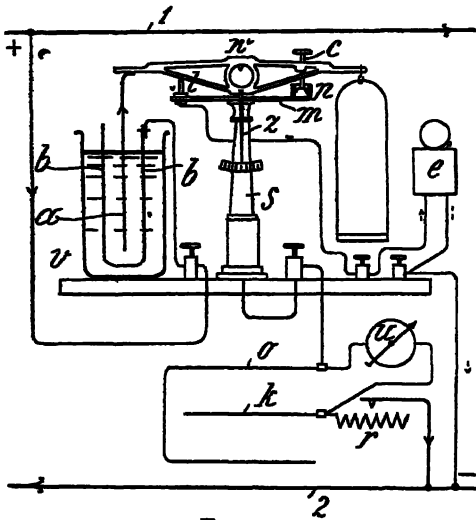


Fig. 11

haltenden Balkenarmes ist ein zweiter Kontakt t angeordnet, welcher isoliert auf der Saule der Wage befestigt und mit einer an die negative Hauptleitung angeschlossenen elektrischen Klingel e bekannter Art verbunden ist. Zwischen den Elektroden des Bades kann gegebenenfalls ein Voltmeter u bekannter Art eingeschaltet sein. Um auf den im Bade befindlichen Gegenständen eine gewünschte Metallmenge auszuscheiden, wird zunächst vorteilhaft mit Hilfe

einer Tabelle das dieser Metallmenge entsprechende Gewicht des im Voltameter abzuschcheidenden Vergleichsmetall (Kupfer oder Blei) bestimmt. Sodann wird das Gewicht der an dem Wagebalken gehängten Kathodenplatte austariert, so daß der Zeiger z der Wage auf Null einspielt. Hierauf wird die Kontaktschraube c solange verstellt, bis sie die Oberfläche des Quecksilbers im Napf n berührt; sodann wird die Wagschale mit dem Gewicht der im Voltameter abzuschcheidenden Menge des Vergleichsmetalls belastet, so daß der Zeiger z ausschlägt und die Kontaktschraube c tiefer in das Quecksilber taucht, dagegen der Kontakt t , welcher bloß bei der Nullstellung des Zeigers den Wagebalken berührt, unterbrochen wird.

Sobald sich die bestimmte Menge des Vergleichsmetalls im Voltameter v abgeschieden hat, gelangt der Zeiger z in die Nullstellung, der Kontakt c wird unterbrochen, der Kontakt t dagegen geschlossen, wodurch die elektrische Klingel e in Tätigkeit gesetzt wird

Der beschriebene Apparat nimmt wenig Raum ein, läßt sich also sehr leicht ganz nahe dem Bade aufstellen. Die dauernde Empfindlichkeit der Wage ist dadurch gesichert, daß die Belastung nicht bedeutend ist, indem dieselbe bloß aus dem Gewichte des Vergleichsmetalls besteht, während ein Abwiegen der Gegenstände sowie das jedesmalige Herausnehmen und Trocknen der Kathodenplatte des Voltameters wegfällt. Falls die negative Platte a des Voltameters schon sehr stark mit Kupfer belegt ist, kann dieselbe gegen eine der bereits sehr dünn gewordenen Anodenplatten b ausgetauscht werden, um die Wage nicht unnötig stark belasten zu müssen. Unter Zugrundelegung des elektrolytischen Gesetzes der elektrochemischen Äquivalente und der Stromausbeuten ist die voltametrische Wage auch für Gewichtsbestimmungen aller übrigen elektrolytischen Arbeiten zu verwenden. Da die innerhalb gewisser Zeit abgeschiedene Menge des Vergleichsmetalls im Voltameter ein Maß für die Strommenge bildet, kann der Apparat auch als Coulombmesser zum Bestimmen der zu einem elektrischem Vorgang angewendeten Strommengen benutzt werden. Der Patentanspruch lautet

Voltametrische Wage zum Einstellen auf bestimmte, im elektrolytischen Bade niedergeschlagene Metallmengen, dadurch gekennzeichnet, daß der Wagebalken der vom Badstrom durchflossenen Wage einerseits die eine Platte des Voltameters halt, das seinerseits an die eine Hauptleitung angeschlossen ist und zur Abscheidung der Vergleichssubstanz (etwa Kupfer o. a.) dient, andererseits mittels eines stellbaren Kontaktes mit der anderen, über das elektrolytische Bad führenden Hauptleitung in Verbindung steht, so zwar, daß nach Einstellen der Wage auch die in dem Voltameter abzuschcheidende Menge der Vergleichssubstanz und schließlich des Badstromkreises die Abscheidung des Metalles auf den im Bad befindlichen Gegenständen so lange bewirkt wird, bis der Badstromkreis beim Eintreten der Nullstellung des Wagebalkens unterbrochen wird.

Bei der in dem D R P. 147937 von Dr. G. Langbein & Co. beschriebenen voltametrischen Wage ist der Wagebalken gänzlich von der Stromleitung ausgeschlossen, wodurch jede beliebige Strom-

starke durch den Kontrollapparat und die Betriebsbader geschickt werden kann. Die Vorrichtung ist aus den Figuren 12 a—c ersichtlich und wird wie folgt beschrieben. In dem Vergleichsbade *A* befinden sich zwischen mehreren Reihen starkerer Anoden *B*, welche auf einem gemeinschaftlichen Anodenrahmen *C* gelagert und dadurch untereinander in Verbindung sind, die an dem Kathodenrahmen *C*₁ mittels Drahten aufgehängten Kathoden *D*. Der Anodenrahmen ist mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden. An zwei gegenüberliegenden Stellen des das Vergleichsbade enthaltenden

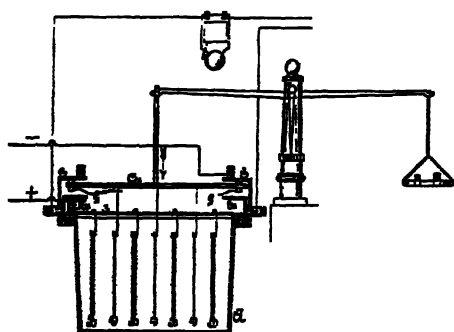


Fig 12a

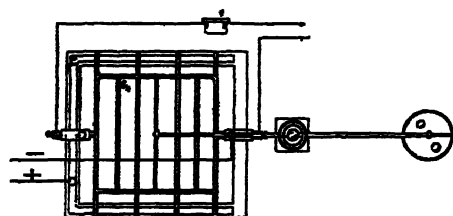


Fig 12b.

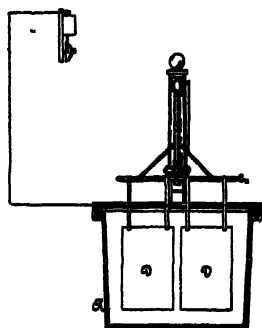


Fig 12c

man auf die Gewichtsschale der Wage das Taragewicht der Kathoden und fügt das Gewicht des gewünschten Niederschlages gegebenenfalls unter Umrechnung nach den chemischen Aequivalenten hinzu, so schlagen die Kontaktstifte *G* des Kathodenrahmens an die oberen Winkel und es fließt Strom in das Betriebsbade. Erreicht der Niederschlag im Vergleichsbade das gewünschte Gewicht, so senkt sich der Kathodenrahmen und die Kontaktstifte *G* lagern sich auf die unteren Winkel *E*₁, wodurch die Stromleitung nach dem Betriebsbade unterbrochen wird, das Lautwerk aber ertönt, um anzuzeigen, daß die Waren den gewollten Niederschlag erhalten haben und aus dem Bade entfernt werden müssen.

Der Patentanspruch geht dahin

Voltametrische Vorrichtung zur Bestimmung des Niederschlags-
gewichtes in elektrolytischen Bädern dadurch gekennzeichnet, daß
die an der Vergleichsvorrichtung angebrachte Wage von der Strom-
leitung gänzlich ausgeschlossen bleibt, indem der Strom von den
die Kathoden (*D*) des Vergleichsbades (*A*) tragenden Rahmen (*C*₁)
mittels der unter dem Einflusse der aufgelegten Gewichte sich
selbsttätig schließenden und bei Erreichung des gewünschten Nieder-
schlagsgewichtes den Stromdurchgang unterbrechenden Kontakte (*E*)
unmittelbar nach den Kathoden des Betriebsbades geleitet wird,

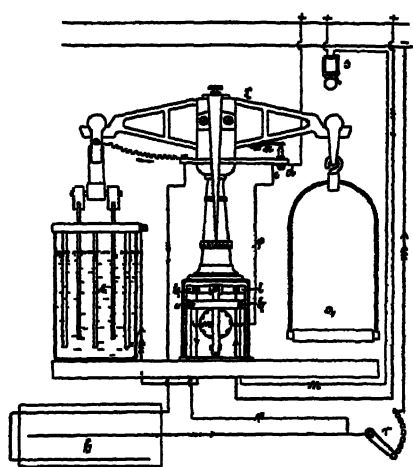


Fig 13a.

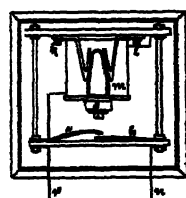


Fig 13b



Fig 13c

wobei die Anoden des Vergleichsbades an die positive Hauptleitung
angeschlossen sind

H Helbig (D R P 162591) benutzt in geringfügiger Ab-
änderung der Pfanhauserschen Wage eine voltametrische Wage
(Fig 13a—13c), bei welcher zur Stromunterbrechung in bekannter
Weise ein Elektromagnet in Anwendung gebracht ist. Zu diesem
Zweck ist an dem die Gewichtsschale tragenden Arm des Wage-
balkens *t* eine Zungenfeder *a* angebracht, welche bei Belastung der
Gewichtsschale *q* auf den Kontaktstiften *cd* zur Auflage kommt
und dadurch die Erregerleitung *p* des Elektromagneten *m* schließt.
Die Leitung *p* bleibt solange geschlossen, bis im Voltameter *e* bei
Stromdurchgang die dem aufgelegten Gewicht entsprechende Menge
Kupfer abgeschieden ist und somit der Wagebalken *t* in die Null-
lage zurückkehrt

In diesem Augenblick wird die Feder a von den Stiften cd abgehoben, wodurch die Leitung p geöffnet und der Elektromagnet m stromlos wird, so daß er seinen Anker o , welcher gleichzeitig als Schalthebel für den Badstrom dient, losläßt. Bei diesem Loslassen schnellert der unter Federwirkung stehende Anker o zurück und bewirkt damit einerseits die Öffnung der Kontakte kl für den Stromkreis des Voltameters und des Bades und andererseits vermittelt der Kontaktfedern h und i die Schließung der Leitung n für das Lautwerk s , welches hierbei in Tätigkeit tritt, bis der Badstromregler r ausgeschaltet wird.

Patentanspruch

Voltametrische Wage zur Erzielung eines bestimmten Niederschlagsgewichts in elektrolytischen Bädern unter Benutzung eines Elektromagneten als Stromunterbrecher, dadurch gekennzeichnet, daß an dem die Gewichtsschale tragenden Arm des Wagebalkens eine Zungenfeder a angebracht ist, welche bei Belastung der Wagschale q durch Auflagerung auf die Kontakte cd den Stromkreis p des Elektromagneten geschlossen hält, bis der Wagebalken wieder die Nullage erreicht, so daß bei der geringsten Überschreitung derselben der Stromkreis p plötzlich geöffnet wird und infolgedessen der zurückschnellende Anker o des Elektromagneten m den Stromkreis des Voltameters durch Freigeben der Kontakte kl öffnet und gleichzeitig unter Vermittlung von Federn i h den Stromkreis n des Lautwerks s schließt.

Nach Dr. A. Paweck¹ und Walter Burstyn benutzt man mit Vorteil eine voltametrische Wage nachfolgender Konstruktion (s. Fig. 14). Die eine Schneide s des Wagebalkens einer gewöhnlichen Wage trägt an Stelle der Wagschale einen Stab T , an welchem die negative Kupferplatte Cu_1 gehängt wird, ihr gegenüber steht im Kupferbade der voltametrischen Zelle die fixe Kupferplatte Cu_2 . Zur Weiterleitung des elektrischen Stromes von der Wage dient ein Kupfer- oder Nickelstift K , der in den feststehenden vernickelten Quecksilbernäpf n eintaucht. Außerdem trägt der Stab T einen Platinkontakt, welcher der ebenfalls mit Platin versehenen Kontaktschraube c gegenübersteht, dieselbe aber erst in der Gleichgewichtslage der Wage berührt. Der Elektromagnet M (von ca. 3 cm Spulendurchmesser) trägt zwei Wicklungen w_1 und w_2 , deren magnetisierende Wirkungen sich aufheben, wenn beide von Strom durchflossen werden. Der Anker a des Elektromagneten ver-

¹) Elektroch. Ztschrift IX, 183 u. ff.

mittelt im angezogenen Zustande den Kontakt zwischen den Stromschlußfedern f_1 und f_2 , welche ihn vom Magnet abzureißen streben

Die Wirkung der Einrichtung ist folgende

+ und — sind die Pole der Batterie oder elektrischen Maschine Der Hauptstrom fließt von + über f_1 , den Anker a , welchen man bei Beginn der Arbeit an die Federn andrückt, worauf er sofort vom Elektromagnet bleibend festgehalten wird, über f_2 durch das galvanische Bad B , die voltametrische Zelle, über T , K und n nach —.

Der Anker a wird, solange das Bad in Tätigkeit sein soll, und die auf die zweite in der Zeichnung nicht ersichtliche Wagschale aufgelegten Gewichte schwerer sind, als der Niederschlag auf der negativen Kupferplatte Cu_1 der voltametrischen Zelle, vom Magnete angezogen gehalten, da nur durch w_1 (von + über den Anker w_1 nach —) Strom fließt

Sowie die Gleichgewichtslage der Wage erreicht ist, findet Berührung der Platinkontakte bei p statt, es fließt jetzt auch durch w_2 Strom, der Elektromagnet läßt a los und der ganze Strom ist momentan bei f_1 , f_2 unterbrochen, solange, bis man z B durch Hinzulegen

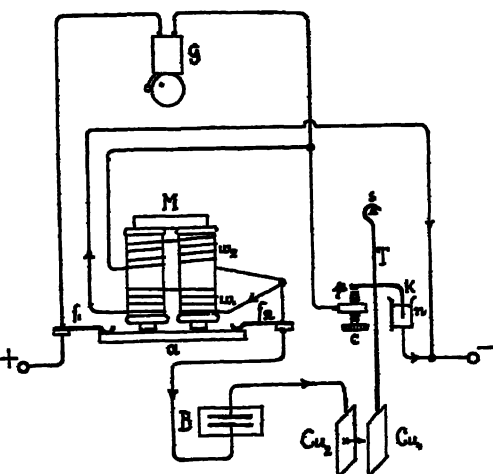


Fig 14.

von Gewichten auf der einen Wagschale die Platinkontakte wieder von einander entfernt und den Anker, der an einem Hebel oder einer Kette befestigt ist, wieder andrückt Durch die Berührung der Platinkontakte wird gleichzeitig ein besonderer Stromweg über die elektrische Glocke G geschlossen, der, wie aus der Schaltung ersichtlich, im Gegensatz zu dem anderen Stromweg durch das Abfallen des Ankers nicht unterbrochen wird, so daß die Glocke dann dauernd lautet Bei dieser Konstruktion führen die Schneiden der Wage keinen Strom, die Unterbrechung des Stromes geschieht selbst bei großen Stromstärken sicher und plötzlich und es treten an empfindlichen Kontaktstellen keine Unterbrechungspunkte auf, so daß die Einstellung präzise vorgenommen werden kann

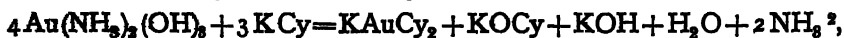
Bei Verwendung der voltametrischen Wage ist in Berücksichtigung zu ziehen, daß, wie die eingangs aufgeführten Versuchsdaten von Brunner ergeben, die Stromausbeute an Silber nur bei Stromdichten von 0,003 Ampere/qcm nahe an 100 % der theoretischen ergibt. Allerdings kommt hierbei auch in betracht, daß das Kupfervoltameter kein ganz genaues Instrument ist und es würden genaue Werte nur zu erhalten sein, wenn die Annahme richtig ist, daß die Stromausbeute in dem Kupfervoltameter ebenso tief unter der theoretischen liegt wie bei den Silberbadern.

Für die Gewichtsbestimmung des Silberniederschlags mittels der voltametrischen Wage bei Verwendung von Kupfersulfatlosung als Voltameterlosung ergibt sich nachfolgende Tabelle ¹

Wenn ausgeschieden werden sollen g Silber	Müssen nach Tarierung auf der Wagschale aufgelegt werden g Gewichte
1	0,295
2	0,590
3	0,885
4	1,180
5	1,475
10	2,950
20	5,890
30	8,850
40	11,800
50	14,750
100	29,500

Vergoldung.

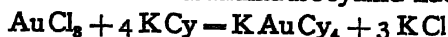
Für die Vergoldung benutzt man gleich wie für die Versilberung die Losungen komplexer Goldsalze mit Cyankalium. Die Verwendung dieser komplexen Salze im reinen Zustand hat sich jedoch noch sehr wenig eingebürgert und man geht in der Praxis bei der Herstellung der Goldbäder von verschiedenen Goldsalzen aus. Verwendet man zur Herstellung des Goldbades Goldoxyd-ammoniak, so läßt sich der Vorgang bei der Losung in Kaliumcyanid durch folgende Gleichungen veranschaulichen



¹) Pfanhauser, Elektroplattierung usw S 447.

²) Nach Raschig wäre Goldoxydammoniak $\text{NH}_4\text{Au}^{\text{III}}\text{NH}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, Ann. 235, 341—368 Obige Formel ist Jordis Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen S 26 entnommen

man erhält somit Kaliumaurocyanid. Geht man dagegen vom Chlorgold aus, so erhält man Kaliumaurocyanid nach der Gleichung



Man verwendet diese komplexen Goldsalzlosungen teils heiß, eils kalt. Nach Langbein erhält man aus heißen Bädern sattere

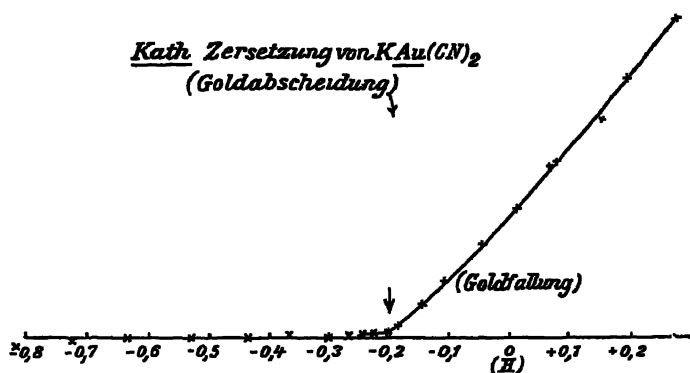


Fig 15

Goldtöne, abgesehen davon, daß der Niederschlag dichter und gleichmäßiger als in kalten Bädern wird. Für letztere ist ein

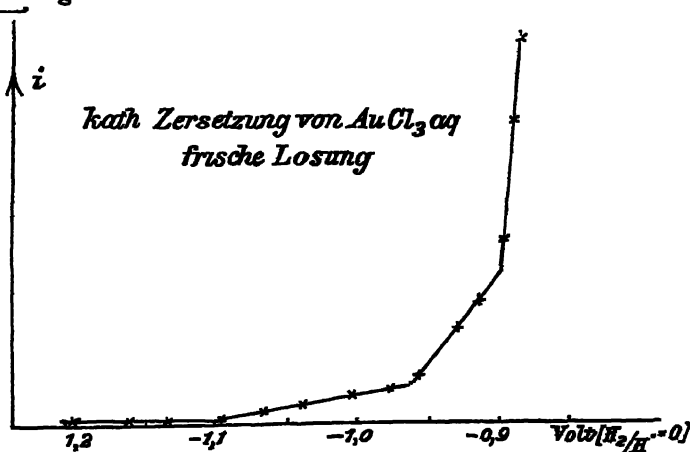


Fig 16.

höherer Goldgehalt erforderlich wie für erstere. Man benutzt im allgemeinen für heiße Vergoldung Bäder mit einem Goldgehalt von 0,75 bis 1 g pro Liter, für kalte nicht unter 3,5 g

Genauere Untersuchungen über die kathodischen Vorgänge in Goldlösungen verdanken wir A. Coehn und C. L. Jacobsen ¹

¹) Z. f. anorg. Chem. 55, S. 321—355

Geht man bei der Herstellung des Goldbades vom Goldoxyd-ammoniak aus, so hat man es bei der elektrolytischen Abscheidung des Goldes fast nur mit der Zersetzung des Kaliumaurocyanids zu tun. In dieser Lösung ist die Menge der Goldionen äußerst gering, da das Cyanid sehr komplex ist. Auch ist im Goldcyanid der Aurikomplex verschwindend gegenüber dem Aurokomplex, weil Kaliumaurocyanid in Lösungen fast vollständig in Kaliumaurocyanid $+ (CN)_2$ zerfällt.

Es kommt deshalb bei der kathodischen Zersetzung der Aurokomplex gar nicht in betracht und nur der Aurokomplex steht zur

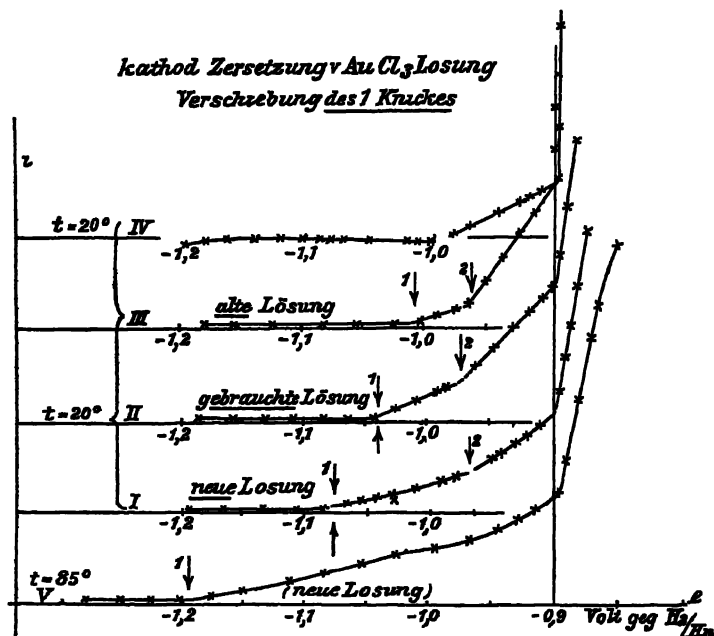


Fig 17

Lieferung von Goldionen, die an der Kathode entladen werden, zur Verfügung, da auch der freien Ionen so wenige sind, daß sie die Nachlieferung nicht leisten können. Infolgedessen wird aus Cyanidlösungen das Gold mit dem Äquivalent des einwertigen abgeschieden. Die Zersetzungskurve von Kaliumaurocyanid (siehe Fig. 15) an einer Platinkathode zeigt, bei welchem Potential die Abscheidung des Goldes aus gesättigter (14 %) Lösung von Kaliumaurocyanid erfolgt. Sie hat einen Knickpunkt bei 0,2 Volt über den eine Vergoldung wahrgenommen wurde, während bei negativerem Potential keine Goldabscheidung erfolgte.

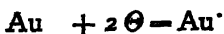
Komplizierter gestalten sich die Verhältnisse, wenn man bei der Bereitung des Goldbades vom Goldchlorid ausgeht, denn es ist wohl anzunehmen, daß nicht so einfache Verhältnisse vorliegen, wie sie durch die von Jordis angegebene eingangs erwähnte Formel dargestellt werden. Da eine Lösung von Goldchlorid in Wasser wesentlich die komplexe Saure $\text{H AuCl}_4\text{'OH}$ oder mit Kaliumchlorid den Komplex KAuCl_4 enthält, so sind wohl außer den Auro- und verschwindend Auricyanid-Ionen auch Auri- oder Aurikomplexionen zu berücksichtigen.

Bei der Untersuchung von Goldchloridlösungen ergab sich eine kathodische Zersetzungskurve, wie sie in Fig. 16 gezeichnet ist.

Sie hatte drei Knickpunkte. Der erste Anstieg begann bei ca. $-1,1$ Volt H_2 , ein zweiter Knickpunkt war bei $-0,965$ und ein dritter bei $-0,90$ Volt/ H_2 . Bei wiederholten Versuchen zeigte sich, daß der erste und zweite Punkt sich naherten und schließlich fast zusammenfallen, während der dritte bei ca. $-0,905$ Volt konstant blieb und nur wenig schwankend reduzierbar erhalten wurde.

Die in Figur 17 gezeichneten Kurven *I*, *II*, *III* und *IV* wurden in ein und derselben Lösung aufgenommen. Bei *I* war die Lösung erst frisch dargestellt worden, bei *II* schon einigemal zur Aufnahme von Kurven benutzt und Kurve *III* und *IV* wurden dann erhalten, als die Lösung eine ganze Nacht in Berührung mit metallischem Gold gestanden hatte. Nr. *V* ergab sich in einer frischen Lösung, die auf 85° erhitzt war.

Aus der hieraus erkennbaren Abhängigkeit des ersten Knickpunktes von dem Zustand der Lösung läßt sich ein Schluß auf die Art des Vorganges, dessen Eintritt er anzeigt, ziehen. In frischer Goldchloridlösung befinden sich noch keine Auroionen, da diese im Gleichgewicht aber vorhanden sein müssen, werden sie durch die Elektrolyse gebildet werden nach dem Vorgange



Dieser Vorgang wird um so leichter bewirkt, je weniger Auroionen schon vorhanden sind, deshalb liegt der Knickpunkt in frischen Au-freien Lösungen bei negativerem Potential als in schon gebrauchten. Bei erreichtem Gleichgewicht wird der Vorgang und mit ihm der Knickpunkt ganz verschwinden müssen; dieses ist in der Kurve *III* fast, bei *IV* ganz erreicht. Bei erhöhter Temperatur befinden sich die Auroionen in größerer Konzentration im Gleichgewicht, der Vorgang, der sich bildet, findet hier also leichter statt, infolgedessen beginnt die Kurve eher zu steigen.

Um zu einer Deutung der zweiten und dritten Knickpunkte zu gelangen, führten Coehn und Jacobsen die Elektrolyse mit konstant gehaltenem Potential ober- und unterhalb jener Punkte aus, deren Ergebnisse sich an der Hand der Zersetzungskurven wie folgt zusammenfassen lassen

In einer reinen Aurichloridlösung werden bei niedrigstem Potential Aurionen zu Auroionen entladen. Dieser Vorgang setzt bei Zimmertemperatur bei $-1,1$ Volt gegen H_2 ein, bei 85° bereits bei $-1,2$ Volt

Ist Gleichgewicht zwischen Auri- und Auroionen, so scheiden sich bei $-0,985$ Aurionen, von da ab beide Ionenarten ab, und zwar in um so größerem Verhältnis Auroionen, je höher (weniger negativ) das Potential der Kathode ist

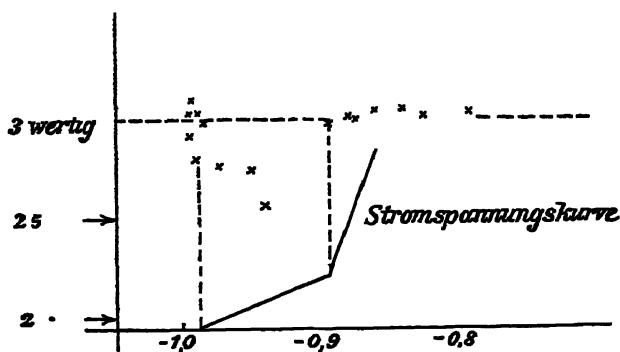


Fig 18

Ein dritter Knickpunkt bei $-0,905$ Volt bezeichnet den Eintritt eines Vorganges, der die Abscheidung des Goldes mit reinem Auräequivalent zur Folge hat. Der Vorgang muß in irreversibler Weise zur Abscheidung des Goldes führen, denn es wäre sonst nicht zu verstehen, daß er in der Lösung, die sich in bezug auf die Auri- und Auroionen im Gleichgewicht befindet, bei einem anderen Potential erfolgt als derjenige, der bei $-0,985$ Volt einsetzt und auch in der Entladung von Gold besteht

Es liegen hier vermutlich ähnliche Verhältnisse vor, wie sie bei der Wasserzersetzung die beiden verschiedenen Knickpunkte hervorrufen

Die Beziehung zwischen der Menge der Goldabscheidung und dem Potential, bei dem diese erfolgt, bringt obenstehende Kurve (Fig. 18) zum Ausdruck. Als Abscissen sind die Potentiale, als Ordinaten die Wertigkeit aufgetragen, die sich aus der Menge des abgeschiedenen Goldes berechnet

Nachdem kurz die Verhältnisse bei der Elektrolyse von Goldchloridlosungen gestreift wurden, wenden wir uns den Goldbadern zu

Was die einzelnen Goldbadzusammensetzungen für galvanische Zwecke selbst anbetrifft, so sind außer den einfachen Badern, d. h. solchen, die nur Goldcyanid und Kaliumcyanid enthalten, auch solche mit verschiedenen Zusätzen, bekannt geworden. Ein einfaches Goldbad erhält man nach Langbein¹ durch nachstehende Zusammensetzung und zwar soll dieses Bad schon eine sattgelbe Niederschläge liefern.

Feingold als Goldoxydammoniak	1,75 g
Cyankalium 98%	7,50 „
Wasser	1 l

Spannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 2,0 Volt Stromdichte 0,15 Ampere/qdm

Roseleur empfiehlt für die kalte Vergoldung nachfolgendes Bad

20 g Goldchlorid neutral	= 10 g Feingold
20 „ Kaliumcyanid 98 %	
1 l Wasser	

Spannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 1,5 Volt Stromdichte 0,12 Ampere/qdm

Bei der Bereitung des Goldbades löst man zweckmäßig erst das Goldsalz in etwa $\frac{1}{4}$ l Wasser und gibt zu dieser Lösung die des Cyankaliums in etwa $\frac{3}{4}$ l Wasser. Hierauf kocht man das Bad etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Aus diesem Elektrolyten scheidet sich das Gold leicht in Form eines rotbraunen Niederschlags ab, weshalb man die angegebenen Stromverhältnisse genau einzuhalten hat.

Sehr oft werden auch Blutlaugensalzbäder verwendet, für die Pfanhauser² folgende Formel empfiehlt:

2,65 g Chlorgold
15 „ Kaliumferrocyanid
15 „ Natriumkarbonat calc
1 l Wasser

Badspannung bei 15 cm Elektrodenentfernung 2,1 Volt,
Anderung der Badspannung für je 5 cm Elektrodenentfernung 0,16 Volt,

Stromdichte 0,1 Ampere/qdm, Badtemperatur 15—20° Celsius,
Konzentration 3,5° Bé, spezifischer Badwiderstand 3,2 Ohm,

1) Handbuch S 378

2) Elektroplattierung S 464

Temperaturkoeffizient 0,0206, Stromausbente 99 %

Theoretische Niederschlagsmenge per Amperestunde 2,45 g,

Niederschlagsstarke in einer Stunde 0,00127 mm

Dieses Bad gibt auf allen Metallen auch auf Stahl und Eisen ohne vorherige Verkupferung oder Vermessingung schöne glänzende Niederschläge

Die Blutlaugensalzbäder sind nach Langbein¹ dort mit Vorteil zu verwenden, wo es sich darum handelt, Niederschläge verschiedener Farbe aufzubringen, wo auf den Waren demnach gewisse Stellen mit Decklack zu überziehen sind, weil diese Bäder den Lack weniger angreifen als die mit freiem Cyankaliumgehalt

Verwendet man das Bad bei 50° auf verkupferter und glanzgebrannter Unterlage, so erhält man in diesem am besten die sogenannte Pendulenvergoldung

Als Bad zur Warmvergoldung empfiehlt Roseleur folgende Zusammensetzung

Feingold (als Chlorid)	1 g
Cyankalium 98—99 %	2 „
Dinatriumsulfit krist	10 „
Natriumphosphat	60 „
Wasser	1 l

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 1,5 Volt,

Stromdichte 0,12 Ampere/qdm

Hergestellt wird das Bad, indem man zunächst in warmem Wasser das Natriumphosphat und -sulfit lost und nach dem Erkalten das Kaliumcyanid zufügt. Zu der klaren Lösung dieser Salze setzt man die Auflösung des Chlorgolds in wenig Wasser und erwärmt das Bad bei der Vergoldung auf 70—75°.

Will man in diesem Bad Stahl direkt vergolden, so erniedrigt man den Cyankaliumgehalt auf die Hälfte und arbeitet mit etwas höherer Spannung. Langbein gibt hierzu an, daß es vorteilhaft ist, den Natriumsulfitgehalt auf 20 g zu erhöhen.

Eine einfachere Badzusammensetzung stellt folgendes, von Langbein angegebene Rezept dar

Feingold (Knallgold)	1 g
Cyankalium	5 „
Wasser	1 l

Spannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 1 Volt,

Stromdichte 0,1 Ampere,

Temperatur 70—75°

Man lost das Knallgold in der warmen Cyankaliumlösung und erhitzt bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches. Dieses Bad liefert eine prachtvoll satte Vergoldung.

Nach Namias¹ erhält man ein sehr gutes Goldbad, wenn man eine Lösung von reinem braunem Goldchlorid mit Ammoniak fällt und das Knallgold in einer 1prozentigen Cyankaliumlösung auflöst. Diese Lösung wird zum Sieden erhitzt. Die Goldmenge muß mindestens 1 Gramm im Liter betragen.

Je nach der Zusammensetzung des Bades können die verschiedenen Metalle direkt vergoldet werden, doch empfiehlt sich, wenn nicht Silber, Kupfer oder dessen Legierungen plattiert werden sollen, eine vorhergehende Verkupferung oder Vermessingung. Da die Goldniederschläge meist nur in sehr dünnen Schichten aufgebracht werden, so ist es von Vorteil, daß die Waren vor der Vergoldung auch bereits dasjenige Aussehen haben, welches der Goldniederschlag zeigen soll.

Deshalb werden die Waren meist vor der Plattierung entweder mit dem Blutstein oder mit dem Polierstahl schon auf Hochglanz poliert oder mit der Mattierbürste matt geschlagen, oder matt gebrannt.

Wird eine stärkere Goldauflage gewünscht, so ist ein Durchkratzen der Waren von Zeit zu Zeit erforderlich.

Bei der Vergoldung nach Gewicht kann man die bei der Versilberung beschriebenen Wagen benutzen.

Als Anoden verwendet man zweckmäßig Goldanoden, weil es dadurch möglich ist, den Goldgehalt des Bades möglichst konstant zu halten, wenngleich bemerkt werden muß, daß Goldanoden sich nicht quantitativ lösen.

Nach Coehn und Jacobsen wird die anodische Löslichkeit des Goldes von der Stromdichte und der Cyankaliumkonzentration beeinflusst. Die Goldauflösung wird durch Verringerung der Stromdichte begünstigt. Bezüglich des Einflusses der Konzentration des Elektrolyten lassen sich drei Gebiete scharf trennen. 1. Konzentration von 0—1 ‰. Hier erfolgt keine quantitative Goldlösung, der übrige Teil des Stroms dient zur Entladung von Sauerstoff; die Lösung bleibt farblos. 2. Konzentration von 1—3 ‰. Quantitative Goldlösung. 3. Konzentration höher als 3 ‰. Keine quantitative Lösung, Braunfärbung des Elektrolyten und zuweilen in sehr geringer Menge Gasblasen.

1) Monit. scient. 1904, 4. Ser. 18/II, 487.

Die bei 3 eintretende Braunfärbung des Elektrolyten an der Anode ist von Hittorf und späteren Forschern als Paracyan angesprochen worden

Coehn und Jacobsen fanden bei ihren Untersuchungen über das anodische Verhalten des Golds in Cyankaliumlösungen, daß diese unter gewissen Bedingungen passiv werden, und zwar erkannten sie als Ursache dieser Erscheinung die Anwesenheit von Natriumionen. Nachfolgende Tabellen lassen den Einfluß der Natriumionen auf die anodische Löslichkeit des Goldes scharf erkennen

Elektrolyt	Au gelöst in %	Beobachtung am Elektrolyten
KCN 15 % + KCl normal	99,9	farblos
+ NaCl "	34	braun
+ K acetat "	100	farblos
+ Na "	15	braun
+ NH ₄ "	100	farblos
+ K ₂ SO ₄ "	100	"
+ Na ₂ SO ₄ "	11,9	braun
+ K ₂ CO ₃ "	100	farblos
+ Na ₂ CO ₃ "	17,3	braun
+ KOH "	99,8	farblos
+ NaOH "	11,7	braun
KCN 10 % + K ₂ SO ₄ "	97,8	farblos
+ Na ₂ SO ₄ "	9,9	braun
+ K acetat "	97,8	farblos
+ Na "	10,8	braun
+ NH ₄ "	101	farblos
+ NaNO ₃ "	17,2	braun
+ KNO ₃ "	96	farblos
KCN purum 10 %	14	braun

Daß nur das Kation Na die Passivität hervorruft, unabhängig von dem Anion, ergaben Versuche, deren Ergebnisse in nachstehender Tabelle zusammengefaßt sind

Elektrolyt	Au gelöst in %	Beobachtung
KCN Kahlb 20 %	100	—
" " 10 "	100	—
" " 10 " + NaCN 3 %	37,5	nach 35' Gas und (CN) _x Bildung
+ NaCN 4,5 "	14,8	" 25' " " " "
+ NaCN 5 "	12,4	" 20' " " " "
+ NaCN 10 "	5,8	" 10' " " " "

Benutzt man Natriumcyanidlosungen, so erhält man folgende Loshchkeit der Goldanoden

Dauer 1 Stunde, Stromdichte 0,002 Amp/qcm

Elektrolyt	Au gelöst in %	Versuche	Beobachtung
NaCN 1 %	98,9	1	—
" 2 "	100	4	—
" 3 "	55,5	1	(CN) ₂ und (CN) _x nach 35 Minuten
" 3 "	52	1	" " " " 35 "
" 4,5 "	21,8	1	" " " " 19 "
" 6 "	18,0	1	" " " " 15 "
" 8 1/4 "	15,6	1	" " " " 13 "
" 12 "	10—12	3	" " " " sofort
" 15 "	10	2	" " " " "
" 20 "	12	2	" " " " "
" 30 "	10	3	" " " " "
" 40 "	17	1	" " " " "
" 40 "	19	1	" " " " "

Als Ursache der Passivität des Goldes erkannten Coehn und Jacobsen die Bildung einer unloslichen Deckschicht von Natriumaurocyanid und sie erklären den Vorgang der Passivierung des Goldes durch Natriumcyanid auf folgende Weise

Ist die Konzentration der Cyanionen groß genug, daß die Goldionen genügend schnell in den Komplex verwandelt werden, so tritt anfangs Lösung des Goldes ein — die untere Grenzkonzentration für die Goldauflösung ist durch die Stromdichte und Diffusionsgeschwindigkeit der Cyanionen bestimmt. Die Auflösung wird nach einiger Zeit unterbrochen durch die Bildung der Deckschicht, diese tritt dann ein, wenn in der Nähe der Anode das Loshchkeitsprodukt von Natriumaurocyanid erreicht ist. Dieses Produkt

$$[\text{Na}] [\text{Au}'(\text{CN})_2] = \text{konst}$$

wird um so schneller erreicht, je größer $[\text{Na}]$, also die ursprüngliche Konzentration des Natriumcyanids, ist

Hieraus ergibt sich der Zusammenhang zwischen Konzentration des Elektrolyten und Passivierung

Ferner ist der Zeitpunkt, in dem der Wert der Konstanten erreicht wird, abhängig von der Menge des gelosten Goldes, die den Faktor $[\text{Au}'(\text{CN})_2]$ bestimmt. Das Loshchkeitsprodukt und damit die Passivität wird um so eher erreicht, je mehr Goldionen und infolgedessen $\text{Au}'(\text{CN})_2$ -Ionen in der Zeiteinheit an der Ein-

heit der Oberfläche der Anode gebildet werden, das heißt, höhere Stromdichte begünstigt den Eintritt der Passivität

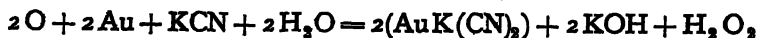
Da durch Diffusion nicht soviel $\text{Au}'(\text{CN})_2$ -Ionen von der unmittelbaren Nahe entfernt, wie durch den Strom neu gebildet werden und außerdem hinzuwandern, so haufen sich diese Ionen auch mit der Zeit an der Anode an. Der Faktor $[\text{Au}'(\text{CN})_2]$ ist somit auch von der Dauer der Elektrolyse oder der absolut gelösten Goldmenge abhängig. Bei sehr kurzer Zeitdauer wurde die Goldanode demnach in jeder Natriumcyanidkonzentration 100% Verlust haben, also aktiv sein, bei genügend langer Elektrolyse hingegen müssen schließlich in allen Konzentrationen die Anoden passiv werden.

Coehn und Jacobsen fanden ferner im Einklang mit der Theorie, daß ein Zusatz von Bariumionen die Anode passivieren wird, ein gleicher von Ca nicht, denn in der Ca-haltigen Lösung werden 94% Gold, in der Bariumhaltigen 35% Gold gelöst, weil Bariumgoldcyanid in Wasser schwer, Calciumgoldcyanid dagegen leicht löslich ist.

Für die anodische Löslichkeit des Goldes in Goldchloridlösungen wurde gefunden, daß Gold innerhalb eines kleinen Gebiets quantitativ dreiwertig in Lösung geht, und daß erst bei Überschreitung des durch die anodische Zersetzungskurve bezeichneten Punktes Passivität eintritt.

Die einmal bei hohem Potential erlangte Passivität zeigt auch bei Rückkehr in das ursprünglich aktive Gebiet der Spannung eine Hysteresis. Während aber außerhalb dieses Gebietes die Passivität der stabile Zustand ist, ist sie innerhalb desselben labil und das Gold kehrt langsam in den aktiven Zustand zurück.

Bei der Verwendung von Goldanoden ist zu beachten, daß man die Anoden nach dem Gebrauch aus den Lösungen herausnehmen muß, da das Gold ebenso wie das Silber in der Kaliumcyanidlösung im Sinne folgender Gleichung sich auflöst.¹



Sehr eingebürgert hat sich bei der Vergoldung auch die Verwendung von Platinanoden wegen deren Unlöslichkeit. Die gleiche Eigenschaft teilt im cyankalischen Bad das Eisen mit Platin, doch sind solche Anoden dann nicht zu verwenden, wenn neben den Cyanionen auch noch Chlorionen an der Anode entladen werden, da Eisen dann korrodiert wird.

1) Bodländer, Z f phys Chem 23, 374

Es ist bemerkenswert, daß sich Cyan am Platin polymerisiert, nicht aber am Eisen, dort entweicht es gasförmig¹

Von der Verwendung von Kohleanoden in cyankalischen Goldbädern ist man wohl vollständig abgekommen, da deren Zersetzungsprodukte das Bad nachteilig beeinflussen. Auch die von Stockmeier² vorgeschlagene Ferrosilicumanode hat sich bislang nicht eingebürgert

Der Cyankaliumgehalt des Bades unterliegt, wie bei allen cyankalischen Bädern, einer Änderung teils durch Oxydation, teils durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft. Bei warmen Goldbädern ist die Oxydation eine größere wie bei kalten. Es muß deshalb den Bädern entsprechend ihrer Benutzung von Zeit zu Zeit Cyankalium zugegeben werden. Ein Mangel an Cyankalium macht sich nicht nur durch den Rückgang der Leitfähigkeit des Bades, sondern auch durch dunkle Streifen an der Anode bemerkbar. Andererseits aber hat ein zu großer Gehalt des Elektrolyten an Cyankalium den Nachteil, daß der Goldniederschlag unter gleichzeitiger starker Gasentwicklung sich bildet, wodurch die Dichte und Homogenität des Niederschlags im ungünstigen Sinne beeinflußt wird. Dem Chemiker ist es ein leichtes, durch Titration den Cyankaliumgehalt jeweils in den bestimmten Grenzen zu halten.

Da es besonders bei den schwachgoldhaltigen Lösungen leicht vorkommen kann, daß bei profilierten Gegenständen mit der Zunahme der Entfernung von der Anode der Goldton sich ändert, so empfiehlt sich meist eine Bewegung der Waren oder aber ein öfteres Umhängen der Anoden.

Rot-, Grün- und Rosavergoldung.

Meist begnügt man sich in der Galvanostegie jedoch nicht mit der Erzeugung der reinen Goldniederschläge, sondern es werden verschiedene Farbtöne des Goldniederschlags verlangt.

Nach Namias³ erhält man eine rote Vergoldung wenn man den von ihm angegebenen Bad einen Zusatz von 0,5 g Kupferacetat auf 1 g Gold macht. Man kann die Farbe des Goldniederschlags auch dadurch ändern, daß man neben Gold-Kupferanoden verwendet. Natürlich läßt sich durch Zusatz von Cyankupferkalium oder Cuprocyanid die Farbe des Niederschlags variieren.

1) Hittorf, Z. f. phys. Chem. 90, 616 Elektroch. Vers. 1900

2) Handbuch, 75

3) Monit. scient. 1904, 4. Ser. 18/II, 487

Da die gewünschte Farbe meist vom persönlichen Geschmack abhängt, so muß man den Zusatz von Kupfersalzen selbst ausprobieren und man beginnt mit kleinsten Mengen, um den Zusatz solange zu steigern, bis der gewünschte Ton erreicht ist

Eine grüne Vergoldung kann durch Zusatz von Silber zu reinem Gold erhalten werden. Hieraus erklärt sich auch der grüne Anflug fast sämtlichen Goldes, welches in alten Zeiten zu Goldwaren verarbeitet wurde. Den Grün-Goldüberzug erhält man durch gleichzeitiges Fallen des Goldes und des Silbers in einem Verhältnis, welches einer Legierung von drei Teilen Gold und einem Teil Silber entspricht. Das Niederschlagen muß im kalten Zustand erfolgen, da das Silber sich im heißen Bad nicht so schnell niederschlägt.¹ Man erhält allerdings mit einem warmen Bad ebenfalls günstige Resultate, doch darf das Bad nicht sehr heiß sein, weil sonst die Farbe darunter leidet.

Stellt man einen Überzug ausschließlich aus Gold und Silber her, so wird die Farbe hellgrün sein, wird aber eine dunklere Färbung gewünscht, so erhält man eine solche durch Zugabe einer geringen Menge Arsen zum Bad. Man kann durch Hinzufügung einer größeren oder geringeren Quantität Arsen aus einem einfachen Gold- und Silberbad jede beliebige Tonung von hellgrün bis dunkelgrün erzeugen. Zu einem Bad für hellgrüne Überzüge eignet sich folgende Lösung:

4,5 l Wasser,
85 g Cyankalium,
23 „ Gold als Goldchlorid,
7 „ Silber als Silberchlorid

Als Anode kann man ein Platinblech oder eine Kohlenplatte benutzen. Praktischer ist zu diesem Zweck eine Goldanode, welche aus drei Teilen Gold und einem Teil Silber besteht. In anbetracht des Umstandes, das die Lösung schlecht leitet, ist eine Anodenoberfläche von geeigneter Größe zu wählen und man arbeitet mit einem Strom von 6—8 Volt Spannung. Eine niedrigere Spannung gibt eine weiße Färbung infolge Niederschlagens einer zu großen Menge Silber, 6 Volt liefern bereits gute Resultate. Der Überzug bildet sich durchaus nicht schnell und man braucht nicht zu befürchten, daß ein zu starker Niederschlag entsteht. Einige Sekunden werden jedoch schon zur Erzeugung eines Anfluges von grünlicher Vergoldung genügen, während mehrere Minuten zur

¹⁾ Journ für Goldschmiedekunst 1908 Nr. 1, S. 10 u ff

Erzielung eines Überzuges von großer Schönheit erforderlich sind. Im Gegensatz zu den üblichen Goldniederschlägen gibt diese Legierung von Gold und Silber matte Überzüge, wünscht man einen glänzenden Überzug, so muß die Oberfläche mit der Kratzbürste bearbeitet und dann poliert werden. Die matten Oberflächen findet man jedoch am häufigsten und dieselben besitzen auch ein bei weitem schöneres Aussehen. Ein Bad von einer Temperatur von $21-27^{\circ}\text{C}$ liefert die günstigsten Resultate.

Die dunkelgrünen Überzüge sind die schönsten und am häufigsten zur Verwendung kommenden. Man erhält sie, wie schon oben erwähnt, durch Hinzufügung einer geringen Menge von Arsenik zu der vorher angeführten Goldlösung, und zwar gibt man dem Bad eine Lösung von Kaliumarsenit zu, die man wie folgt herstellt:

4,5 l Wasser,
23 g Kaliumhydroxyd,
14 „ Arsenik

Da der Arsenik sich sehr schwer lost, so ist es zweckmäßig, ihn fein zu zerreiben und ihn in der heißen Lösung des Atzkalis in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser aufzulösen. Man verwendet eine derartig verdünnte Arsenlösung, damit man die Menge Arsen, die zu der Goldlösung zugesetzt werden soll, sehr gut abstimmen kann. Das Goldbad ist nämlich gegenüber der Zugabe von Arsenik sehr empfindlich, so daß man es, falls nicht die größte Sorgfalt bei der Hinzufügung beobachtet wird, nicht mehr in der Hand hat, eine bestimmte Farbe zu erzielen. Für eine dunkelgrüne Färbung hat man gefunden, daß etwa 14 g Arseniklösung auf 4,5 l Goldlösung zuzugeben sind. Bei Hinzufügung einer zu großen Menge Arsenik wird die Farbe schwarz. Die Oberfläche, auf welche die Vergoldung kommt, ist ebenfalls von Wichtigkeit. Eine mit Sandstrahlgeblase bearbeitete Oberfläche eignet sich für diese Art Vergoldung sehr gut, da eine solche den beliebten matten Glanz erzeugt. Ein Mattieren mittels Eintauchverfahrens ist auch zu empfehlen.

Rosavergoldungen sind wegen ihres zarten Tones sehr beliebt. Die Herstellung dieser Tönung ist nicht schwierig und das nachstehend beschriebene Bad,¹ welches sich bei der Rosavergoldung bewährt hat, gibt tatsächlich ausgezeichnete Resultate und läßt sich leicht herstellen. Der Niederschlag ist sehr gleichmäßig, falls

1) Pusch, Journ. der Goldschmiedekunst 1907, Nr 32, S. 243.

das Bad die geeignete Temperatur besitzt Der Elektrolyt soll nachstehende Zusammensetzung besitzen

4,5 l Wasser,
57 g Natriumkarbonat, kristallisiert,
57 „ Kaliumferricyanid,
7,1 „ Goldchlorid

Bei der Bereitung des Bades verfährt man in der Weise, daß man das gelbe Blutlaugensalz in warmem Wasser auflöst, worauf man das Natriumkarbonat hinzufügt Hat letzteres sich vollständig gelöst, so setzt man das Goldchlorid zu Das sich ausscheidende Ferricyanid ist abzufiltrieren und das Filtrat stellt dann das fertige Bad vor. Will man die gewünschte zarte Rosatönung bekommen, so muß das Bad eine Temperatur von ca 80° C besitzen Man arbeitet mit einer Spannung von 5—6 Volt, wobei eine starke Gasentwicklung auftritt Laßt man den Strom einige Minuten einwirken, so daß ein ziemlich starkes Niederschlagen von Gold erfolgt, so wird man ausgezeichnete Resultate erzielen Der Überzug ist matt, die glänzenden Stellen reibt man mit etwas feuchtem Seesand ab. Ist der durch das beschriebene Bad erhaltene Niederschlag nicht genügend rot gefärbt, so kann ein geringer Zusatz von Kupferlösung dem Bad zugesetzt werden, wodurch man eine dunklere Färbung erzielt In den meisten Fällen braucht jedoch kein Kupfer zugesetzt zu werden, da das Bad schon allein für sich einen Überzug von der gewünschten Färbung gibt Die günstigsten Wirkungen erzielt man bei Verwendung eines matten Grundmetalls Ein vorheriger Kupferniederschlag aus einem sauren Kupferbad gibt eine ausgezeichnete Grundfläche für den Rosagoldüberzug, da derselbe nicht nur eine rote Färbung besitzt, aus welchem Grunde weniger Gold niederzuschlagen ist, als wenn ein Metall von weißer oder gelber Färbung das Grundmetall bildet, sondern auch eine matte Oberfläche besitzt

Entgoldung

Für die Entgoldung kann man, wie bei Silber, das Verfahren von Harbeck benutzen, oder man taucht die Waren in ein Sauregemisch nachfolgender Zusammensetzung

1 kg rauchende Schwefelsäure,
150 g Salzsäure, konz.,
75 „ Salpetersäure, 40° Bé

Dieses Gemisch benutzt man zweckmäßig warm und beobachtet durch öfteres Herausnehmen den Verlauf der Entgoldung.

In jedem Falle ist die Verdünnung mit Wasser zu vermeiden, um den Angriff des Grundmetalls zu verhindern

Kontakt-, Eintauch-, Sudvergoldung.

Zur Kontaktvergoldung in Berührung mit Zink sind die im vorstehenden aufgeführten Goldbader sehr geeignet, wenn man den Cyankaliumgehalt etwas erhöht. Man erwärmt dabei die Bader auf ca. 80 bis 90°.

Für die Vergoldung mittels Ansiedens empfiehlt Roseleur folgendes Bad:

80 g Natriumpyrophosphat, kristall
8 „ Cyanwasserstoffsäure, 12 %,
10 „ Goldchlorid,
1 l Wasser

Der Goldsud wird zum Sieden erhitzt, worauf man die gut entfetteten und dekapierten Waren aus Kupfer oder dessen Legierung unter beständigem Bewegen eintaucht. Stahl, Eisen, Zink und Zinn müssen vor der Vergoldung verkupfert oder noch besser vermessingt werden.

Da nach Langbein¹ der mit Natriumpyrophosphat bereitete Goldsud zwar eine sehr schöne Vergoldung liefert, sich aber rasch zersetzt, so empfiehlt er folgendes Rezept:

5 g Natriumphosphat, kristall,
3 „ Kaliumhydroxyd, chemisch rein,
1 „ Goldchlorid, neutral,
16 „ Cyankalium, 98 %,
1 l Wasser

Man löst hierbei das Phosphat in Ätzkali in kaltem Wasser und setzt dieser Lösung jene von Goldchlorid und Cyankalium hinzu. Zwecks Vergoldung bringt man die Lösung nahezu zum Sieden und es läßt sich der Goldgehalt fast völlig ausbringen. Tritt die Goldabscheidung nur mehr träge ein, so setzt man Cyankalium, etwa 5 g, zu und benutzt die Lösung zum Versieden bis keine Goldabscheidung mehr erfolgt. Es ist klar, daß die durch Eintauchen erzielte Goldschicht nur sehr dünn sein kann, denn wenn das Grundmetall überzogen ist, hört die Einwirkung auf. Zur Verstärkung des Goldüberzugs müßte Zink- oder Aluminiumkontakt benutzt werden.

1) Handbuch S 457

Nach Gottig, D R P. 134428, benutzt man zum Vergolden mittels Aufpinseln von Silber, Stahl, Nickel, Alfenide usw saurefreie, schwefelhaltige Goldverbindungen bezw Komplexsalze, zu deren Lösung hauptsächlich Wasser, sowie mit diesen mischbare organische Verbindungen namentlich aus der Gruppe der Alkohole, durch deren Gegenwart auch die Haltbarkeit gewisser Mischungen bedingt ist, verwendet werden Zur Herstellung der Vergoldungsflüssigkeit wird in der Regel das Goldchlorid verwendet, welches in wässriger Lösung mittels Lösungen von geeigneten Schwefelverbindungen, wie z B Natriumsulfid, Natriumthiarsenat, Rhodankalium usw zersetzt wird, wodurch man gewöhnlich unter Zusatz von Oxalsäure mit Alkohol und evtl. anderen organischen Lösungsmitteln für gewisse Goldsalze, wie Rhodankalium verschiedenefarbte Überzüge erhalten kann

So ergaben sich z. B aus Goldchloridlösung mit Natriumsulfidlösung, Alkohol und Putzmittel meistens braunliche, aus Goldchloridlösung, Alkohol und Natriumarsenpersulfidlösungen unter Bildung von Goldarsenpersulfid ($2\text{Au}_2\text{S}_3 - \cdot \text{As}_2\text{S}_5$) mitunter rötliche Beläge, aus Goldchloridlösung mit überschüssiger Rhodan ammoniumlösung, Alkohol und Oxal- oder Weinsäurelösung meist gelbe Überzüge, wobei zu bemerken ist, daß die Färbung der Vergoldungsschicht auch wesentlich von der Natur des zu vergoldenden Metalles abhängt Die Konzentration der Vergoldungsflüssigkeit ist je nach der angestrebten Schnelligkeit des Erfolges verschieden und muß erheblich höher sein, wenn die Vergoldung durch Aufpinseln statt durch Eintauchen geschehen soll

Die Farbe der Goldniederschläge kann unter Umständen durch Mitwirkung reinigend und polierend wirkender Stoffe, wie Alkalien, Säuren usw. verschönert werden.

Nach dem Verfahren von Martin & Peyrent muß man die durch Anreibung zu vergoldenden Waren erst verzinken Zur Vergoldung benutzt man ein Präparat, daß man aus einer Lösung von 20 g Goldchlorid und 20 ccm Wasser erhält, der man eine solche von 60 g Cyankalium in möglichst wenig Wasser zusetzt. Von dieser Lösung setzt man soviel zu einem Gemisch aus 100 g Schlemmkreide und 5 g Weinsteinpulver, daß ein Brei entsteht, welcher sich mittels Pinsel auf die zu vergoldenden Waren auftragen läßt und wenn der Überzug bewirkt ist, erwärmt man sie auf 60—70° C. Nach dem Abspülen des trockenen Gemisches mit Wasser erscheint die Vergoldung, die man polieren kann

Wiedergewinnung des Goldes

Um das Gold aus unbrauchbaren Badern wieder zu gewinnen, benutzt man zweckmäßig Zinkgranaten oder Zinkstaub, ein in der Chemie wohlbekanntes Verfahren zur Abscheidung von edleren Metallen in wässriger Lösung

Verplatinierung.

Die geringe Anwendung, welche die elektrolytische Fällung des Platins aus wässriger Lösung trotz der wertvollen Eigenschaften dieses Metalls gefunden hat, deutet schon darauf hin, daß dessen Abscheidung daraus nicht so einfach ist. Platin läßt sich aus Badern in dünnen Schichten sehr gut erhalten, bei der Erzeugung dickerer Niederschläge muß es öfter durchgekratzt werden. Hierzu kommt, daß Platin eine sehr große Legierungsfähigkeit besitzt, so daß bei nur schwachen Überzügen seine Widerstandsfähigkeit gegen Säuren usw. infolge Legierungsbildung herabgemindert ist. Deshalb ist bei der Platinierung Bedingung, ein Grundmetall zu verwenden, welches nur geringe Neigung zur Legierung besitzt.

Langbein¹ empfiehlt als Grundmetall Kupfer und Messing, weil sich auf Eisen, Stahl und anderen Metallen kein tadelloser Niederschlag herstellen läßt, denn diese Metalle fällen Platin in Form von Schwamm aus. Aus diesem Grunde ist für die genannten Metalle eine Vorverkupferung angebracht.

Nach Namias² verwendet man zur Herstellung eines Platinbades Kaliumplatochlorid, welches im Handel leicht erhaltliches Salz in Wasser gelöst wird, und zwar etwa 2 g im Liter. Auch läßt sich eine Platinchloridlösung verwenden, wenn sie vorher längere Zeit mit Kaliumoxalat gekocht wurde, wobei Reduktion des Platinchlorids zu Platochlorid eintritt.

Das von Langbein³ empfohlene Citratbad stellt man auf folgende Weise her,

500 g Zitronensäure werden in 2 l Wasser gelöst und mit Atznatron neutralisiert. In die zum Sieden erhitzte Lösung trägt man unter Umrühren den aus 75 g trockenen Platinchlorid frisch gefällten Platinsalmiak ein, erhitzt, bis vollständige Lösung erfolgt ist, läßt erkalten und verdünnt mit Wasser zu 5 l Flüssigkeit. Um den Leitungswiderstand des Bades zu verringern, kann man 20

1) Handbuch 403

2) Monit. scient. 1904, 4 Ser. 18/II, 487

3) Handbuch 402.

bis 25 g Chlorammonium zusetzen, ein größerer Zusatz bewirkt aber die Abscheidung eines dunkelgefärbten Niederschlags

Roseleur empfiehlt folgendes Bad

1 l Wasser,
20 g Ammoniumphosphat,
100 „ Natriumphosphat,
4 „ Platinchlorid

Bei der Herstellung des Bades lost man 4 g Platinchlorid in 100 ccm Wasser, 20 g Ammoniumphosphat mit 200 ccm Wasser, und vermischt beide Lösungen, worauf Ammoniumplatinchlorid ausfällt. Zu dieser Mischung gibt man noch eine Lösung von 100 g Natriumphosphat in 700 ccm Wasser. In einer Porzellanschale kocht man diese Lösung solange, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, wobei Sorge zu tragen ist, daß das verdampfende Wasser immer wieder ersetzt wird. Die Spannung beträgt ca 3—4 Volt bei einer Stromdichte von 1—2 Ampere. Das Bad wird bei einer Temperatur von 80—90° verwendet.

Nach dem Patent der Bright Platinum Compagny benutzt man folgendes Bad

28 g Platinchlorid,
560 „ Natriumphosphat,
112 „ Ammoniumphosphat,
28 „ Natriumchlorid,
10 „ Borax,
und 6—8 l Wasser

Diese Salze werden unter Erwärmung gelöst und 10 Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht.

Die Platinbäder geben die besten Niederschläge in der Hitze und erfordern eine Spannung von 5—6 Volt.

Nach dem D. R. P. 92132 von Jordis erhält man ein gutes Platinbad, wenn man ein Molekül Platinchlorid mit 6 Molekülen Natriumlactat umsetzt und mit Soda schwach alkalisch macht oder man setzt 1 Molekül Platinsulfat mit 4 Molekülen Ammoniumlactat zu Platinlactat um. Diese Lösung verwendet man derart, daß man 5—10% Platinlactat im Bade hat und fügt 1—2% Ammonium- oder Natriumlactat und Ammoniak oder Soda bis zur alkalischen Reaktion hinzu. Dieses Bad kann regeneriert werden. Man kann aber auch Natriumplatinchlorid benutzen und fügt auf 5—10% Natriumplatinchlorid 5—10% Natriumlactat hinzu und Soda bis zur alkalischen Reaktion. Alle diese Bäder geben Glanz-

Platinierung Die Abscheidung von Platin erfolgt schon in der Kalte, die Erwärmung auf 40—50° ist aber forderlich. In der Kalte zeigen beide Elektroden Gasentwicklung, bei 40° keine mehr, auch nicht die Kathode¹. Da die Platinanoden nur unerheblich angegriffen werden, so muß in dem Maße, wie das Bad durch Benutzung an Metall verarmt, durch Zusatz von Platinsalmiak oder Platinchlorid je nach der Bereitung des Bades wieder Metall zugeführt werden.

Wie schon erwähnt, muß zur Erzielung eines stärkeren Niederschlags der Überzug oft gekratzt werden. Der Niederschlag wird, wenn er die gewünschte Dicke erreicht hat, mit dem Stahl poliert und mit dem Bimsstein gegläntzt.

Verplatinierung durch Kontakt

Nach Fehling benutzt man zur Erzielung eines schwachen Platinniederschlags eine Lösung von

10 g Platinchlorid,
200 „ Natriumchlorid
in 1 l Wasser,

die man durch Natriumhydroxyd schwach alkalisch macht und zum Gebrauch auf Siedetemperatur erhitzt. Als Kontaktmetall verwendet man Zink. Dieses Verfahren kann natürlich nur ganz dünne Platinüberzüge liefern.

Kadmiumniederschläge.

Die galvanischen Kadmiumniederschläge haben in der Technik als solche zwar noch keine weitgehende Bedeutung erlangt, und doch wäre ihre Verwendung nach zwei Richtungen möglich. Da das Kadmium in der Spannungsreihe dem Eisen voraufliegt, also in der entstehenden galvanischen Kette Cd/H₂O/Fe Lösungselektrode wird, so käme es als Rost schützendes Mittel gleich wie Zink in Frage, wenn nicht der höhere Preis dies hindern würde.

Ferner könnte das Kadmium wegen der schonen silberweißen Farbe seiner Niederschläge als Imitation für Silberniederschläge Verwendung finden. Bisher hat man in der Technik nur Silberkadmiumlegierungen angewandt.

Für die Abscheidung des Kadmiums kommen sowohl saure, wie cyankalische Lösungen in Betracht. In ersterem ist sein elektrochemisches Verhalten ähnlich dem Zink, in letzterem ähnlich dem Silber.

1) Jordis, Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen S 77

sehr vorteilhaft beeinflußt, als das Kadmium sich in glatter, dichter und feiner Form ohne Auswuchse selbst in Platten bis zu 1 mm abscheiden läßt, die leicht gebogen werden können. Die günstigste Stromdichte ergibt sich (wenn auf $2 \times 33,75$ qcm große Eisenplatten bezogen, worüber genaueres allerdings nicht gesagt ist) zu 0,6 Ampere/qdm. Als Anoden benutzt man gegossene Kadmiumplatten, die glatt in Lösung gehen. Es ergab sich bei den Sennschen Versuchen, daß das Metall im Laufe der Elektrolyse sich im Elektrolyten anreichert, und zwar war seine Zusammensetzung

nach 67 $\frac{1}{2}$ Stunden	während sie zu Beginn
SiF ₆ 20,17 %	20,79 %
Cd 2,59 „	1,23 „ war

Dieses Verhalten spricht dafür, daß die Kadmiumabscheidung nicht quantitativ erfolgt.

Die für eine günstige Kadmiumabscheidung zu wählenden Bedingungen sind folgende

1 l Wasser,

133 g Kieselfluorwasserstoffsäure, 20 proz

38,3 „ Kadmiumkarbonat,

0,3 „ Gelatine,

Stromdichte 0,5 bis 1 Ampere/qdm

Die Verwendung der cyankalischen Lösung zur Kadmiumabscheidung wurde bereits von Beilstein und Jawein¹ versucht.

Miller und Page² wandten auf 133 g Kadmium 5,6 g Cyankalium an und konnten Kadmium glatt abscheiden.

Brunner³ untersuchte die Abscheidung des Kadmiums aus cyankalischer Lösung eingehender und gelangte dabei zu den Ergebnissen, wie sie in nachstehender Tabelle zusammengefaßt sind.

Man erkennt daraus, daß die Ausbeuten besonders in den Bädern $1/10 \text{ Cd(CN)}_2 + 3/10 \text{ KCN}$ sehr gute sind und im günstigsten Fall 96% erreichen. Bei zunehmender Cyankaliumkonzentration und gleichbleibendem Metallcyanidgehalt und sonst gleichen Bedingungen erfährt auch die Kadmiumabscheidung eine wesentliche Steigerung der Ausbeuten. Die Verluste der Metallabscheidung sind hier wie beim Silber durch die Wasserstoffentwicklung bedingt. Um kurz die Potentialwerte zu betrachten, ergibt sich, daß sie mit zunehmender

1) Ber 12, 759

2) Z f anorg Ch 28, 232

3) Beiträge zur elektrolytischen Abscheidung der Metalle aus den Cyanidlösungen. Diss. Dresden 1907

Elektrolyse von $m \frac{\text{Cd}(\text{CN})_2}{2} + n \text{ KCN}$ in 1 bei 18° an Kadmiuelektroden

$m = \frac{1}{10}$ Äquivalentgewicht $\frac{\text{Cd}(\text{CN})_2}{2}$, $n = \frac{1}{10}$ Mol KCN, also $\frac{1}{10} \frac{\text{Cd}(\text{CN})_2}{2} + \frac{1}{10} \text{ KCN}$ in 1.

Strom- dichte pro 1 qcm	abgeschle- dene g Kad- mium auf der Kathode	abgeschle- dene g Silber im Silbercoulom- eter	Strom- aus- beute in %	Mittlere Bad- spannung in Volt	E M K der untersuchten Kette in Volt bei konstant ge- haltener Strom- dichte	\bar{E}_k der Kathode gegen die Lo- sung bei kon- stant gehaltener Stromdichte	E M K der untersuchten Kette in Volt bei sprunghaft veränderter Stromdichte	\bar{E}_k der Kathode gegen die Lösung bei sprunghaft veränderter Stromdichte	Wahrschein- licher Nahe- rungswert des Potentials \bar{E}_k
0	—	—	—	—	1,135	0,852	1,120	0,837	0,852
0,0005	—	—	—	0,18—0,2	—	—	1,260	0,977	0,948
0,001	0,0680	0,1718	76	0,27—0,28	1,243—1,271	0,96—0,988	1,231—1,263	0,948—0,980	—
0,003	0,1261	0,2710	89,3	0,48	1,272—1,281	0,989—0,998	1,237	1,054	0,960
0,005	0,1140	0,2528	86,7	0,74	1,304	1,021	1,282	1,099	0,989
							1,304	1,061	1,021

$m = \frac{1}{10}$ Äquivalentgewicht $\frac{\text{Cd}(\text{CN})_2}{2}$, $n = \frac{1}{10}$ Mol KCN + $\frac{1}{10}$ Mol KOH, also $\frac{1}{10} \frac{\text{Cd}(\text{CN})_2}{2} + \frac{1}{10} \text{ KCN} + \frac{1}{10} \text{ KOH}$ in 1

Strom- dichte pro 1 qcm	abgeschle- dene g Kad- mium auf der Kathode	abgeschle- dene g Silber im Silbercoulom- eter	Strom- aus- beute in %	Mittlere Bad- spannung in Volt	E M K der untersuchten Kette in Volt bei konstant ge- haltener Strom- dichte	\bar{E}_k der Kathode gegen die Lo- sung bei kon- stant gehaltener Stromdichte	E M K der untersuchten Kette in Volt bei sprunghaft veränderter Stromdichte	\bar{E}_k der Kathode gegen die Lösung bei sprunghaft veränderter Stromdichte	Wahrschein- licher Nahe- rungswert des Potentials \bar{E}_k
0	—	—	—	—	1,139	0,856	1,135	0,852	0,852
0,0005	—	—	—	0,14	1,127	0,844	1,132	0,849	—
0,001	0,0343	0,1109	53,5	0,23	1,269	0,986	1,227—1,235	0,944—0,952	0,944
0,003	0,1233	0,2615	90,5	0,4	1,255	0,972	1,255	0,972	0,972
0,005	0,1155	0,2400	92,4	0,53	1,266	0,983	1,271—1,272	0,988—0,989	0,983
					1,275	0,992	1,276	0,993	0,992

(Fortsetzung)

$m = \frac{1}{10}$ Äquivalentgewicht $\frac{\text{Cd}(\text{CN})_2}{2}$, $n = \frac{10}{10}$ Mol KCN, also $\frac{1}{10} \frac{\text{Cd}(\text{CN})_2}{2} + \frac{10}{10} \text{ KCN}$ in 1.

Strom- dichte pro 1 qcm	abgeschle- dene g Kad- mium auf der Kathode	abgeschle- dene g Silber im Silbercoulom- eter	Strom- aus- beute in %	Mittlere Bad- spannung in Volt	E M K der untersuchten Kette in Volt bei konstant ge- haltener Strom- dichte	\bar{E}_k der Kathode gegen die Lo- sung bei kon- stant gehaltener Stromdichte	E M K der untersuchten Kette in Volt bei sprunghaft veränderter Stromdichte	\bar{E}_k der Kathode gegen die Lösung bei sprunghaft veränderter Stromdichte	Wahrschein- licher Nahe- rungswert des Potentials \bar{E}_k
0	—	—	—	—	1,293	1,010	1,298	1,015	1,010
0,0005	—	—	—	0,1—0,12	1,299	1,016	1,369	1,086	—
0,001	0,0699	0,1649	81,4	0,12—0,13	1,369	1,086	1,365	1,082	1,086
0,003	0,1623	0,3283	95,0	0,2—0,23	1,385	1,102	1,370	1,087	1,102
0,005	0,1172	0,2341	96,1	0,27	1,388	1,105	1,371	1,088	1,105
					1,417	1,134	1,388	1,005	—
							1,396—1,405	1,113—1,122	1,105
							1,401	1,118	1,134
							1,417	1,134	—

$m = \frac{1}{100}$ Äquivalentgewicht $\frac{\text{Cd}(\text{CN})_2}{2}$, $n = \frac{1}{10}$ Mol KCN, also $\frac{1}{100} \frac{\text{Cd}(\text{CN})_2}{2} + \frac{1}{10} \text{ KCN}$ in 1

Strom- dichte pro 1 qcm	abgeschle- dene g Kad- mium auf der Kathode	abgeschle- dene g Silber im Silbercoulom- eter	Strom- aus- beute in %	Mittlere Bad- spannung in Volt	E M K der untersuchten Kette in Volt bei konstant ge- haltener Strom- dichte	\bar{E}_k der Kathode gegen die Lo- sung bei kon- stant gehaltener Stromdichte	E M K der untersuchten Kette in Volt bei sprunghaft veränderter Stromdichte	\bar{E}_k der Kathode gegen die Lösung bei sprunghaft veränderter Stromdichte	Wahrschein- licher Nahe- rungswert des Potentials \bar{E}_k
0	—	—	—	—	1,160	0,886	1,137	0,854	0,865
0,0005	—	—	—	0,14	1,158	0,875	—	—	—
0,001	0,0323	0,1044	49,5	0,28	1,129*	0,846*	1,270—1,285	0,987—1,002	0,987
0,002	0,0628	0,1637	69,4	—	1,221	0,938	1,300—1,324	1,017—1,041	1,006
0,003	0,0606	0,3528	32,3	1,25	1,289	1,006	—	—	—
0,005	0,0246	0,1873	25,2	1,68	—	—	1,953—1,991	1,669—1,708	1,669
					2,013	1,730	1,904—2,060	1,657—1,777	1,730
					2,077	1,794	2,051	1,768	1,794

* Unwahrscheinliche Werte

Stromdichte steil ansteigen. Doch ist der Einfluß der Stromdichte noch kein allzu groß und die Abscheidungspotentiale liegen auch bei geringer Metallkonzentration wesentlich tiefer als die des Wasserstoffs unter gleichen Bedingungen. Geht die Metallkonzentration an der Kathode auf Beträge herab, welche der angewandten Stromstärke nicht mehr genügen, so steigt das Potential stark an bis auf den der Wasserstoffentwicklung entsprechenden Betrag und dieses ist nun wieder für den weiteren Verlauf der Elektrolyse potentialbestimmend. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt, daß der Punkt, bei dem die Wasserstoffentwicklung potentialbestimmend wird, erst bei viel höheren Stromdichten eintritt, als dies bei 18° der Fall ist. (Siehe nachstehende Tabelle)

Potentialwerte für die Kadmiumlösung bei 60°

Stromdichte pro 1 qdm	$\frac{1}{100} \frac{\text{Cd(CN)}_2}{2} + \frac{3}{10} \text{KCN}$	
	EMK	E_h
0	1,14	0,86
0,001	1,26	0,97
0,002	1,29	1,01
0,003	1,29	1,01
0,004	1,59	1,30
0,005	1,67	1,38

Aus den Brunnerschen Versuchen ergibt sich, daß nachstehende Elektrolytzusammensetzung die günstigsten Bedingungen für die Kadmiumabscheidung liefert

8,2 g Kadmiumcyanid,

29,8 „ Kaliumcyanid,

1 l Wasser,

Stromdichte 0,3 bis 0,5 Ampere/qdm

Nach Fischer¹ lost man 32 g Kadmiumchlorid (entspr. 28,7 g Kadmiumcyanid) in etwa $\frac{1}{2}$ l auf und fällt mittels Soda als Kadmiumkarbonat. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen und hierauf so lange er noch feucht ist, in einer Lösung von 50 g Cyankalium in 1 l Wasser unter Erwärmung gelöst. Mit Benutzung von Kadmiumanoden wird das so hergestellte Bad am besten bei 40° C und 4—5 Volt Spannung angewandt. Der erzielte Niederschlag läßt sich schön kratzen und auf der Barchentscheibe glänzen. Er hat zinnweiße Farbe, ist aber harter als Zinn. Geht man vom Kadmiumcyanid aus, so ergibt sich folgende Badzusammensetzung

1) Chemikerzeitung 1904, 1209.

28,7 g Kadmumcyanid,
37 „ Kalumcyanid,
1 l Wasser

Hierbei ist zu beachten, daß das Kadmium sich auch aus cyankalischer Lösung an blanken und glatten Elektroden schlecht ansetzt, indem es diese in Form von kleinen Metallkristallen bedeckt. Man kann einen gleichmäßigeren Überzug erhalten, wenn man die Kathoden vorher mit Alkohollösung absputt.

Verbleiung.

Die galvanische Verbleiung ist ein bisher nur wenig geübtes galvanostegisches Verfahren. Die Ursache ist wohl darin zu suchen, daß durch die galvanische Verbleiung, die zum Schutz gewisser Metalle gegen die Einwirkung mancher Säuren angewandt wird, nur ein zweifelhafter Schutz des Grundmetalls erreicht wurde.

Es lag dies daran, daß man aus den bis dahin gebräuchlichen alkalischen oder Nitratbädern keine wahrhaft dichten, das Grundmetall gleichmäßig bedeckenden Bleiniederschläge erzielen konnte.

Man hat bei der Elektrolyse von Bleisalzlosungen drei Abscheidungsformen des Bleies zu beachten

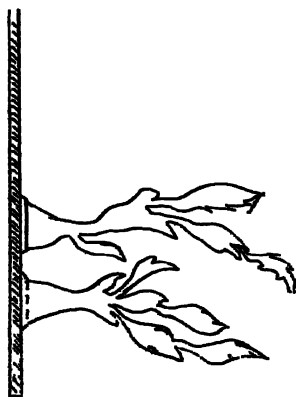


Fig 19

1. Festes Blei. Es besitzt eine ähnliche Struktur, wie elektrolytisch niedergeschlagenes Kupfer und eine Dichte, welche nahezu oder ebenso groß wie die von gegossenem Blei ist.

2. Kristallinisches Blei. Der Niederschlag stellt kleine Kristalle dar, die aneinander liegen, ohne miteinander vereinigt zu sein. Diese Kristalle bilden nicht einen soliden, dichten Niederschlag ohne Zwischenräume, sondern es tritt die wohlbekannte Erscheinung auf, daß das Wachstum dieser Metalle nur gegen die Spitzen fortschreitet, während die Basis sich nicht oder nur unerheblich verbreitert. Dies läßt sich nicht nur durch das Experiment beweisen, sondern es ergibt sich auch aus einfacher Überlegung. Betrachtet man die vorstehende Figur, so ersieht man, daß die Lösung zwischen zwei benachbarten Kristallen bald an Blei verarmt, die Stromlinien, von der Anode kommend, werden von den vorstehenden Spitzen abgefangen und es wird so ver-

hindert, daß ein Verwachsen der Kristalle durch Verbreiterung ihrer Basis eintritt

Häufig kann man bei der Elektrolyse von Bleinitrat- oder anderen Bleisalzlösungen beobachten, wie das Blei in lanzettförmigen Blättern von der Anode zur Kathode wächst, während sie selbst nur wie mit einem Spitzengewebe von Blei überzogen ist

3 Bleischwamm Er stellt eine poröse Masse mikrokristallinischer Natur dar, die sich zu einem metallischen Gebilde zusammenpressen läßt

Über die Bedingungen, unter welchen die eine oder andere Form der Bleiniederschläge entsteht, ist folgendes bekannt K Elbs und F W Rixon¹ haben beobachtet, daß das Auftreten von Bleischwamm an das Vorhandensein von Plumbisalzen gebunden ist Sie stellten fest, daß eine einer Bleianode gegenüberstehende Bleikathode in Salzsäure, phosphoriger, unterphosphoriger und Essigsäure sich solange mit blättrigem, großkristallinischem Blei bedeckt, als sich die Anode zur Pb -Stufe auflöst Sobald sich aber an der Anode die höhere Oxydationsstufe bildet, wird der Niederschlag schwammig, gleichzeitig läßt sich dann ein auf Kaliumjodid wirkendes Oxydan—nach den Verfassern Plumbisalze—nachweisen

So geben beispielsweise Bleichloridlösungen zwischen Bleielektroden stets Plumbichlorid, folglich an der Kathode Bleischwamm

Während die Bildung schwammförmigen Bleis durch das Vorhandensein von Pb -Ionen bedingt ist, wird das Auftreten von kristallinischem Blei in den meisten Fällen durch geringe Konzentration der Pb -Ionen verursacht

Selbst aus den Lösungen, aus denen Blei normalerweise als festes Blei abgeschieden wird, erhält man in verdünnten Lösungen, besonders an den Kanten der Kathoden, wo die Stromdichte am größten, die Metallionenkonzentration demnach am kleinsten ist, diese lanzettförmigen Auswüchse

Festes Blei, also Blei, dessen spezifisches Gewicht nahezu dem des gegossenen (11,3) Bleies entspricht, konnte man bisher nur aus kieselflußsaurer Lösung erhalten (Verfahren von Betts)² Dieses Blei besitzt ein vollkommen gleichmäßiges Gefüge und zeigt die gleiche Zähigkeit wie gegossenes Blei

Seine Entstehung ist an das Vorhandensein von Pb -Ionen und hoher Metallkonzentration gebunden

1) Z f Elektroch IX, 267

2) Elektrochem Ind 1, 407

In der Galvanostegie hat man bisher verschiedene Bleibäder benutzt, die jedoch alle mehr oder weniger zu Beginn kristallinisches Blei, nach einigem Arbeiten schwammiges liefern. So ist ein französisches Bad bekannt, dessen Zusammensetzung Fontaine¹ wie folgt, angibt

Man lost 100 g Atzkali in 2 l reinem Wasser und gibt hierzu 10 g Bleiglatte

Ein in Amerika bekannteres Bleibad besteht aus einer wenig konzentrierten Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Blei in Wasser

5 g Bleiacetat,
5 „ Essigsäure,
1 l Wasser

Nach Watt¹ soll der Strom nur von geringer Stärke sein und 2 Volt Spannung haben.

Nach Parodi¹ läßt sich Blei in fester Form abscheiden, wenn es sich bei Gegenwart von essigsaurem Kali als Tartrat in alkalischer Lösung befindet

Nach Langbein² erhält man starke Bleimiederschläge aus einer Lösung von athylschwefelsaurem Blei mit Zusatz von athylschwefelsaurer Magnesia

Der Verfasser hat gefunden, daß man aus dieser Lösung nur kristallinisches Blei erhalten kann und dickere, aber bruchige Niederschläge nur durch wiederholtes Kratzen erzielt werden können

Glaser³ hat Blei aus sauren, neutralen und alkalischen Nitrat- und Acetatbädern abgeschieden und ist dabei zu dem Ergebnis gelangt, daß es möglich ist, durch Elektrolyse aus den vorerwähnten Bleisalzlosungen Blei in Form von festen Platten abzuschneiden. Der Verfasser hat die Arbeit von Glaser nachgeprüft und gefunden, daß man aus den von Glaser angegebenen Lösungen nur Bleimiederschläge der zweiten und dritten Form erhalten kann. Dieser Irrtum von Glaser wird entschuldbar dadurch, daß es damals nicht möglich war, Blei der ersten Form abzuschneiden.

Durch neuere und grundlichere Untersuchungen ist auch die Annahme Glasers widerlegt, daß die Bildung von Bleischwamm,

1) Weiß, Galvanoplastik, 1883, S 183 u ff

2) Handbuch, S 423.

3) Z. f. Elektroch VII, 365—369, 381—388

wie die Zinkschwammbildung, auf der Abscheidung schwer löslicher basischer Salze an der Kathode beruht.

Für die Galvanostegie kann die Bleiabscheidung aus Nitrat-, acetat-, alkali- und athylschwefelsauren Lösungen nicht mehr in Frage kommen, da man aus solchen Lösungen keine dichten Niederschläge erhält. Bemerkt sei noch in Bezug auf die Arbeit von Glaser, daß Senn¹ versucht hat, aus Bleinitrat- und Acetatlösungen Blei unter Zusatz von Gelatine abzuscheiden. Er fand, daß das unter Zusatz von Gelatine aus Nitrat- und Acetatlösungen von mittlerer Konzentration abgeschiedene Blei stets als zusammenhängendes Blech von der Kathode ablosbar ist. Dasselbe ist aber spröde, zerbröckelt leicht und zeigt in keiner Weise die sonst für Blei typische Eigenschaft der leichten Biegsamkeit. Dies ist durch die grobkristallinische Struktur des erhaltenen Niederschlags bedingt.

Senn gibt an, daß der Gelatinezusatz sowie eine Stromdichte von 50—100 Ampere pro qm das Wachstum der blattkristallinischen Auswüchse wesentlich vermindert, doch sind die Eigenschaften des Kathodenbleies sehr verschieden von jenen des dichten und schmiegsamen Materials, wie es aus Kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung erhalten wird.

Senn¹ hat das Verfahren von Betts nachgeprüft und insbesondere die Wirkung des Gelatinezusatzes, den Einfluß der Stromdichte, der Temperatur und der Konzentration des Elektrolyten auf die Bleiabscheidung untersucht, so daß seine Arbeit als die ausführlichere an Stelle der Angaben von Betts gebracht sei.

Über die Herstellung des Elektrolyten macht er folgende Angaben. Die im Handel erhältliche 32,5—33prozentige Kieselfluorwasserstoffsäure wird bis auf 20 Bé verdünnt und dann die noch vorhandene Fluß- und Schwefelsäure durch vorsichtiges Zusetzen von reinem Bleikarbonat ausgefällt. Hierauf gibt man pro Liter 128,3 g käufliches Bleikarbonat zu, um einen Gehalt von 100 g Blei pro Liter zu erhalten.

Als Anoden benutzte Senn in dem vorstehend beschriebenen Elektrolyten von stark saurem Charakter Werkblei, das in Pergament gehüllt wird, während die Kathoden bei seinen Versuchen aus Eisenblechen von der gleichen Größe wie die Anoden, nämlich 9×4,7 cm waren. Der Elektrolyt muß, um Entmischung während der Elektrolyse zu verhindern, dauernd gerührt werden.

1) Z f Elektroch XI, 229 u ff

Versuch 1 100 g Bleisilicofluoridlösung enthalten 8,3 g Blei und 11,7 g freie Säure. $D_k = 1,7$ Ampere pro qdm, Badspannung 0,13 Volt Dauer 24 Stunden, kein Gelatinezusatz

Am Schluß der Elektrolyse war auf der Kathode eine ziemlich dicke Bleischicht niedergeschlagen, an deren Rändern aber bemerkte man teils spitzige, zackige lange Gebilde, die gegen die Anode gerichtet waren, teils Auswuchse nierenförmiger Art Diese Schicht, die sich gleich als zusammenhängende Platte vom Eisenblech trennt, zeigte an der Ablösungsfläche Metallglanz und war ganz glatt, die andere Seite infolge der etwas grobkörnigen Kristallisation des Bleies war grau Das Blech zeigte die charakteristische Biegsamkeit des Bleies

Versuch 2. $D_k = 1,07$ Ampere pro qdm, Dauer 37 Stunden, Badspannung 0,11—0,12 Volt, 0,1 g Gelatinezusatz im Liter.

Während des Ganges dieses Versuches war ein ganz glattes, gleichmäßiges Abscheiden des Bleies zu sehen Nach 24 Stunden, als bereits 90 g übertragen waren, erschien die Kathode mit einer gleichförmigen, metallglänzenden Bleischicht bedeckt An den Rändern waren keine Auswuchse mehr aufgetreten. Doch war die Bleiabscheidung hier etwas dicker, als in der Mitte der Kathode, weil ja an den Rändern eine etwas höhere Stromdichte herrscht. Das erhaltene Bleiblech, 2 mm stark, ließ sich wiederum ganz zusammenhängend vom Eisen lösen

Auf grund seiner Versuche gelangte Senn zu folgenden Schlüssen.

1 Aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung gelingt es, Blei elektrolytisch so zu raffinieren, daß an der Kathode zusammenhängende Metallplatten erhalten werden.

2 Ein dem Elektrolyten gemachter Zusatz von Gelatine verhindert die Bildung einzelner Kristalle oder ganzer Verastelungen an der Kathode und zwar hat sich gezeigt, daß ein kleinerer Gelatinegehalt wenig Einfluß ausübt auf die Bleiabscheidung, während mehr als 0,1 g pro Liter dessen Wirkung nicht verstärken.

Senn beobachtete, daß beim Glühen des Bleies, das bei Gegenwart von Gelatine abgeschieden wurde, der Geruch nach organischen Stoffen auftritt; herrührend von der Gelatine, welche sich an der Abscheidung des Bleies beteiligt. Diese Beobachtung wird heute verstandlich, weil wir wissen, daß die Gelatine in saurer Lösung positives Kolloid ist, das unter der Einwirkung des Stroms nach der Kathode wandert und dort zur Abscheidung gelangen kann.

3 Mit steigender Verdunnung des Elektrolyten oder steigender Stromdichte nehmen die guten Eigenschaften des Metallniederschlags ab. Der Gelatinezusatz vermag auch hier dieselben zu verbessern

Senn fand, daß bei einer Stromdichte von 172 Ampere pro qm ohne Anwendung von Gelatine ein ganzes Netz von langen, dünnen, stark verzweigten Ästen, die der Anode zustrebten, sich bildete. Der Verfasser kann hinzufügen, daß man bei Verwendung von Gelatine die Stromdichte ruhig bis zu 250 Ampere bei einer Konzentration des Elektrolyten von 22° Bé steigern kann, ohne daß für galvanostegische Zwecke storende Auswuchse zu beobachten sind

Von großer Bedeutung ist, wie schon eingangs erwähnt, die Konzentration des Elektrolyten. In verdünnten Bleisilicofluoridlosungen erhält man immer spießige Bleiabscheidungen. Senn gibt an, daß er bei der Verdunnung seines Elektrolyten, der aus 19,2 % Kieselfluorwasserstoffsäure und 100 g Blei pro Liter bestand, im Verhältnis 1 : 2, selbst bei einer Stromdichte von 40 Ampere pro qm und bei Ruhung des Elektrolyten zackige Auswuchse erhielt

4. Die für eine günstige Bleiabscheidung zu wählenden Bedingungen sind:

Elektrolyt Gehalt an freier Kieselfluorwasserstoffsäure etwa
 11 %
Metallgehalt 4—8 % Blei,
Stromdichte 50—100 Ampere pro qm,
Gelatinezusatz 0,1 g

Es sei noch bemerkt, daß der Gehalt des Elektrolyten an freier Säure die Form der Bleiabscheidung nicht beeinflusst, wohl aber ist er auf die Leitfähigkeit des Elektrolyten von Einfluß. Senn ging mit dem Säuregehalt bis auf 8,56 % ohne nachteilige Wirkungen zu beobachten. Der Verfasser fand, daß man auch aus neutralen Lösungen gute Bleiniederschläge erhalten kann.

Betts und Kern¹ geben an, daß das Blei aus kieselfluorwasserstoffsäuren Lösungen quantitativ abzuscheiden ist und sie haben diese Eigenschaft im Bleivoltameter verwertet.

Betts hat das Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinen, dichten und gleichförmigen Bleiniederschlägen sich patentieren lassen (D R P. 198288) und seine Patentansprüche lauten

¹) Trans Am Electroch Soc 1908, 231.

1 Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinen, dichten und gleichförmigen Bleimiederschlägen aus Lösungen von Bleisalzen, starker, nicht oxydierender Säuren, welche leicht lösliche Bleisalze zu bilden vermögen und eine beträchtlich höhere elektrische Leitfähigkeit als die Essigsäure besitzen, in Gegenwart eines Überschusses an freier Säure, dadurch gekennzeichnet, daß der zu elektrolysierenden Flüssigkeit ein Reduktionsmittel zugesetzt wird zu dem Zwecke, die Kristallisation des ausgeschiedenen Bleies zu verhindern und dadurch einen, dem Walzblei an Dichte nahezu gleichkommenden Bleimiederschlag zu erzielen

2 Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten Gelatine als Reduktionsmittel zugesetzt wird

Der Verfasser hat sich gleichfalls mit der elektrolytischen Bleiabscheidung eingehend befaßt und es ist ihm gelungen, einen Elektrolyten zu finden, aus welchem Blei mit Ausbeuten von 99,7—99,9 % aus Pb -Ionen abgeschieden werden kann, und wobei es sich ebenfalls in vollkommen homogener, biegsamer Form ausscheidet. Dieses Verfahren wird von den Langbein-Pfahhauser-Werken verwertet und es hat sich in der Industrie bereits mannigfach bewährt. Die Spannung dieses Bleibades beträgt bei einer Elektrodenentfernung von 10 cm ca 1 Volt, die Stromdichte kann bis zu 600 Ampere pro qm gesteigert werden, wobei die Anoden glatt in Lösung gehen. Die Bewegung des Elektrolyten während der Elektrolyse ist von Vorteil.

Verzinnung.

Die galvanische Verzinnung erfreut sich noch nicht derjenigen Anwendung, die man eigentlich erwarten durfte, denn gegenüber der Heißverzinnung bedingt sie eine wesentliche Metallersparnis, die bei dem teureren Metall wohl ins Gewicht fällt. Besonders in der Kleisenindustrie wurde sie mit Vorteil auch aus anderen Gründen berufen sein, die Heißverzinnung zu ersetzen, wenn der elektrolytische Zinnmiederschlag den von der Technik zu verlangenden Ansprüchen bisher zu genügen vermocht hatte.

Man hat bei der elektrolytischen Zinnfällung wie beim Blei drei Abscheidungsformen zu beachten

1 Festes Zinn. Das abgeschiedene Zinn hat eine Struktur wie Elektrolytkupfer oder Blei. Der Niederschlag ist vollkommen dicht und biegsam. Hat man auf eine präparierte Metallplatte, von der sich der Metallüberzug leicht trennen läßt, Zinn nieder-

geschlagen, so läßt das abgezogene, nur wenige Hundertstel mm starke Zinnblatt nicht die geringsten Undichtigkeiten erkennen

2 Kristallinisches Zinn Dasselbe überzieht die Kathode in Form kleiner Kriställchen, die an ihrer Basis nicht dicht miteinander verwachsen sind, so daß ein derartiger Niederschlag, wenn er von der Grundfläche getrennt ist, wie ein feines Spitzengewebe aussieht. Es ist klar, daß ein solcher Niederschlag das darunter liegende Metall gegen die verschiedenen Einflüsse nicht sicher zu schützen vermag, und er wird sogar besonders auf Eisen dessen Korrosion begünstigen. In der entstehenden galvanischen Kette $\text{Sn}/\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}$ ist Zinn negativer Pol, Eisen wird Lösungselektrode, wodurch bei einem derartig mangelhaften Zinnüberzug die Zerstörung des Grundmetalls beschleunigt wird.

3 Schwammiges Zinn, Dieses und das vorgenannte sind die gewöhnlich beobachteten Abscheidungsformen. Es stellt wie der Bleischwamm ein Haufwerk mikroskopischer Kriställchen dar, das sich zu einem metallischen Gebilde zusammenpressen läßt.

Die Vorbedingung der Erzielung eines festen, dichten Zinnniederschlags ist die Verwendung eines Elektrolyten, der nur die Bildung von Sn²⁺-Ionen zuläßt. Doch ist damit noch nicht gesagt, daß sich aus solchem Elektrolyten auch immer festes Zinn abscheidet. Abgesehen von der Stromdichte, die übrigens unter geeigneten Verhältnissen sich bis auf 500 Ampere pro qm und darüber steigern läßt, ohne daß schwammiges oder kristallinisches Zinn auftritt, kommen noch andere Faktoren in Betracht.

Im allgemeinen bildet sich kristallinisches Zinn aus Lösungen, die Stanno- und Stannionen nebeneinander enthalten können, wenn die Zinnionenkonzentration gering ist, mit steigendem Zinngehalt und steigender Stromdichte scheidet sich Zinnschwamm ab.

Eine Bestätigung der vorstehenden Ausführungen über die Zinnabscheidungen in den verschiedenen Formen liefert die Arbeit von Engels¹. Er fand, daß sich Zinn mit weißer Farbe in deutlich kristallinischer Form abscheiden läßt, wenn man zu einer Lösung des Doppelsalzes Chlorzinn-Chlorammonium Hydroxylaminsulfat zusetzt. Letzteres ist als Reduktionsmittel wohl bekannt und seine Wirkung ist eben im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß es eine erhebliche Bildung von Stannionen verhindert. Die Wirkung des Hydroxylaminsulfats soll noch gesteigert werden, wenn man

1) Z f Elektroch II, 417 u ff

einer Lösung, die dieses neben dem Chlorzinn-Chlorammoniumdoppelsalz enthält, noch Ammoniumacetat und Weinsäure zusetzt

Nachdem Pfanhauser¹ bei der Elektrolyse des von Roseleur angegebenen Zinnbades gefunden hat, daß sich stets selbst bei der angegebenen Stromdichte von 0,2 Ampere pro qdm Zinnschwamm bildet und sich auch bei Vermehrung der Konzentration auf das zehnfache hinaus keine nennenswerten Besserungen erzielen lassen, gelangt er zu folgenden Schlußfolgerungen über die Zinnschwamm- und Zinnkristallbildung durch Elektrolyse

Zinnschwammbildung tritt stets dann ein, wenn Zinnsalzlösungen in die die Kathode umgebende an primär gebildeten, stark dissozierenden Salzlösungen konzentrierte Schicht diffundieren und damit der Metallabscheidung nur dünne Kanäle zur Verfügung stehen, in denen sich Metallsalz zur Reduktion durch primär entladene Kationen vorfindet. Die Diffusionswege stellen somit das Bild für die Schwammbildung, d. h. deren Verastelungen, vor. Diese Schwammbildung wird begreiflicherweise durch die Bewegung des Bades oder der Kathode vermindert.

Deutliche Kristallbildung tritt ein, wenn der Elektrolyt frei ist von Kationen solcher Leitsalze, welche imstande waren, Alkalihydroxyde und ähnliches zu bilden und die Kristalle sind um so besser ausgebildet, je kleiner das Kathodenpotential ist.

Die Zinnabscheidung in dickeren Schichten wäre nach Pfanhauser nur möglich bei Anwendung hoch konzentrierter Zinnsalzlösungen, welche keine Kationen enthalten, die stark dissozierende Lösungen um die Kathode bilden können. Es mußte ferner dafür gesorgt werden, daß stets genügend Zinnionen in der Umgebung der Kathode sich befinden, wodurch die Anwendung kleiner Stromdichten und die gleichzeitige Badbewegung Grundbedingung wird. Daß bei Innehaltung der vorgenannten Versuchsbedingungen doch nicht die Zinnschwammbildung unterdrückt werden kann, gibt Pfanhauser selbst zu, wenn er sagt, daß bei der Elektrolyse hoch konzentrierter Lösungen von Stanno- und Stannichlorid die Schwammbildung verschwindet, allerdings erst bei kleineren Stromdichten ganz, während bei solchen über 1 Ampere pro qdm Bildung von kristallisiertem Zinn eintritt. Der Verfasser bemerkt hierzu, daß es ihm nicht gelang, selbst aus stark konzentrierten Stannochloridlösungen schwammfreies Zinn zu erhalten.

¹) Z f Elektroch. VIII, 41 u ff

Daß die Ausführungen Pfanhausers sich nicht auf die Möglichkeit der Bildung festen Zinnes beziehen können, geht aus den Angaben von A Fischer, Steiner und Naumann hervor. Sie alle stellen festes Zinn aus Losungen her, in denen es nur als Komplexion vorhanden ist. So benutzte A Fischer¹ Alkalisulfostannatlosungen, denen er zur Verhinderung der Bildung von Polysulfiden Natriumsulfit zugab, Steiner² verwendet Alkalisulfostannatlosungen unter Zusatz von Schwefel, Neumann (D R P 198289) Alkalisulfostannatlosungen, die Natriumhydroxyd enthalten.

Doch können diese Verfahren für die Galvanostegie keine Bedeutung erlangen, da sich aus diesen Losungen nach Angaben von Steiner und nach Versuchen des Verfassers auf Eisen keine festen Zinnniederschläge erhalten lassen, wofür die Zinnabscheidung doch hauptsächlich in Frage kommt.

Die bisher angewandten Zinnbäder seien im nachfolgenden in der Hauptsache aufgeführt.

Von Weiß³ wird ein Verzinnungsbad von Maistraße folgender Zusammensetzung angegeben:

100 g Stannochlorid,
300 „ Kaliumcyanid,
1 l Natriumhydroxydlosung von 3° Bé

Ein Bad nahezu gleicher Zusammensetzung ist das von Birgham und das von D Fearn, das wie folgt bereitet wird. In einer Lösung von 13,5 kg Kaliumhydroxyd in 90 l Wasser werden 2,5 kg Stannioxyd unter Umrühren gelöst und dazu eine Lösung von 13,5 kg Kaliumcyanid in 90 l Wasser gefügt. Das Bad arbeitet bei 20°.

Das von Roseleur verwandte Bad hat folgende Zusammensetzung:

350 g Natriumpyrophosphat,
175 „ Stannochlorid, geschmolzen,
10 l Wasser.

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 1,25 Volt
Stromdichte 0,25 Ampere pro qdm

Man verwendet bei diesem Bad gegossene Zinnanoden, die aber den Zinngehalt des Bades nicht konstant zu halten vermögen. Es ist deshalb erforderlich, von Zeit zu Zeit Stannochlorid zuzu-

1) Z. f. anorg. Chem. 42, 363—417

2) D R P 193528

3) Galvanoplastik 1883

setzen, wobei man derart verfährt, daß in eine Losung von 100 g Natriumpyrophosphat in 1 l Wasser solange Stannochlorid eingetragen wird, als sich dasselbe noch klar löst. Von dieser Losung gibt man je nach Erfordernis dem Zinnbad zu.

Sehr schöne Zinnüberzüge¹ auf einer Unterlage, welche aus einem beliebigen Metall bestehen kann, sollen sich herstellen lassen, wenn man zu einer Losung aus Stannochlorid solange Atzkali setzt, als noch ein Niederschlag entsteht, den Niederschlag auswascht, im nassen Zustand in einer Losung von Cyankali löst und der Losung gelochten Kalk zusetzt. Zur Verzinnung von Gußeisengegenständen, Kochgeschirren usw. soll die Losung von Maistraße gute Dienste leisten.

Um andere Metalle mit Zinn zu überziehen, benutzt man folgendes Bad:

500 l Wasser,

1,5 kg geschmolzenes Zinnsalz,

6 „ Natriumpyrophosphat,

Atznatron bis zur schwach alkalischen Reaktion.

Man erwärmt diese Lösung möglichst auf 70—80°.

Nach dem D R P 205051 von Feith erhält man einen festen und dichten Zinnniederschlag ohne Schwammbildung, wenn man zu einem cyanhaltigen Zinnbad mit oder ohne Leitsalze einen geringen Zusatz von Kadmiumsätzen gibt. Dieses Bad arbeitet noch in 40 cm tiefe Höhlungen, ohne daß besondere Anoden eingeführt zu werden brauchen. Ein zweckmäßiger Gehalt ist z. B. 30 und 60 g Kadmiumchlorid neben 1—2 kg Zinnsalz auf 100 l Losung.

Patentanspruch

Verfahren zur galvanischen Verzinnung dadurch gekennzeichnet, daß dem Zinnbad ein geringer Gehalt an Kadmium gegeben wird.

Aus all diesen Bädern resultiert, wie eingangs schon erwähnt, kristallinisches oder schwammiges Zinn. Es ist deshalb nötig, daß die Waren während der Verzinnung öfter aus dem Bade genommen und gekratzt werden, um einen einigermaßen starken Zinnniederschlag zu erhalten.

Der Verfasser, der sich mit der elektrolytischen Zinnabscheidung eingehend beschäftigt hat, fand einen Elektrolyten, aus dem Zinn quantitativ aus zweiwertiger Form abgeschieden wird. Die Badspannung beträgt bei diesem Bad 0,5—1 Volt, während Stromdichten bis 150 Ampere, die bei Bewegung des Bades über den

¹) Bayerisches Industrie- und Gewerbeblatt u. E. T. Z. 1908, 126.

mehrfachen Betrag gesteigert werden können, anwendbar sind, ohne daß erhebliche Knospenbildung an den Kanten der Kathode auftreten. Im Gegensatz zu allen anderen bisher genannten Elektrolyten gehen hier die Anoden glatt in Lösung, so daß der Elektrolyt nahezu konstante Zusammensetzung behält. Dieses Bad wird von den Langbein-Pfanhauser-Werken in den Handel gebracht und es erfreut sich in der Technik bereits seit einigen Jahren mit Erfolg verschiedener Anwendung. Es gelingt, aus diesem Bade auf Kathoden von den verschiedensten Metallen Niederschläge bis zu beliebigen Dicken herzustellen.

Kontaktverzinnung.

Die Kontaktverzinnung wird häufig für kleine Massenartikel, wie Stecknadeln, Osen, Haken usw. verwendet. Man kann sich hierbei folgender Lösung bedienen, die von Gerhold angegeben ist:

100 g Weinstein, pulverisiert,
100 „ Alaun,
25 „ Zinnchlorur, geschmolzen,
10 l Wasser

Nach Roseleur eignet sich folgende Lösung:

200 g pyrophosphorsaures Kali,
20 „ Zinnchlorur, kristallisiert,
80 „ Zinnchlorur, geschmolzen und
10 l Wasser

Nach Langbein¹ empfiehlt sich noch ein Zusatz von 20 g Atznatron und eine Erhöhung des Gehalts an pyrophosphorsaurem Kali. Bei Ausführung der Verzinnung ist es nötig, die entfetteten Gegenstände in Berührung mit einem Zinkstreifen zu bringen und ständig die erhitzte Lösung umzurühren. Zinkspane mit der Ware in das Bad zu legen, ist nur dann zulässig, wenn ununterbrochen gerührt wird, denn überall, wo das Zink die einzelnen Gegenstände berührt, bilden sich matte Stellen, die durch Scheuern beseitigt werden müssen. Nach Zilken verzinnt man im kalten Bad folgender Zusammensetzung:

200—300 g Zinnsalz,
300 „ Alaun, pulverisiert,
450 „ Kochsalz,
200 „ Weinstein, pulverisiert,
100 l Wasser

¹) Handbuch S 459

Die Waren werden mit Zinkstreifen umgeben und die Verzinnung dauert ca 8—10 Stunden Es sei bemerkt, daß man nach dem englischen Patent 15383/1899 von Darlay mit Aluminium- oder Magnesiumkontakt ebenfalls Zinnniederschläge herstellen kann, und zwar wird dort ein cyankalisches Zinnbad empfohlen

Nach dem D R P. 113452 von Mies erzeugt man metallische Niederschläge auf Metalle ohne äußere Stromzuführung durch Verwendung von elektropositiveren Metallen in Form eines Salzes in Verbindung mit den niederschlagenden Als hierzu geeignete Salze kommen nur Eisen-, Zink-, Mangan-, Uran-, Zirkonium-, Aluminium-, Beryllium-, Magnesium-, Calcium- und Antimonverbindungen in Frage und von diesen nur diejenigen, die die Eigenschaft haben, zwischen dem eingetauchten Metall und sich einen elektrischen Strom zu erzeugen, wobei der eingetauchte Gegenstand der negative Pol, das angewandte Salz positiver Pol ist Das negative Metall scheidet sich hierbei solange aus, als der zu überziehende Metallgegenstand in der Badflüssigkeit hängt Besteht der Gegenstand beispielsweise aus Kupfer und soll einen Überzug erhalten, so wirkt zuerst das Kupfer, sodann das niedergeschlagene Metall als negativer Pol (im Gegensatz zum Ansiedeverfahren, bei welchem das aufgeschlagene Häutchen neutral ist, weswegen kein weiterer Niederschlag stattfindet) Um Zinn niederschlagen benutzt man folgendes Bad

100	l	Wasser,
5	kg	Atznatron,
5	„	Soda,
0,5	„	Stannochlorid,
0,25	„	Aluminiumchlorid

In dieses Bad bringt man den Gegenstand und in kurzer Zeit (2—10 Minuten) ist er verzinkt

Nach diesem Verfahren gelingt es Zinn in Form von Platten und Blättchen zu gewinnen, und eine eigenartige Wirkung der vorliegenden Bäder ist, daß sich ohne äußere Stromzuführung das in dem Bad gelöste Metall auf das in dasselbe getauchte gleichartige Metall niederschlägt Die Bäder werden heiß verwendet, im kalten Zustand können sie zur Metallabscheidung mittels äußerer Stromquellen dienen

Patentanspruch

Verfahren zur Erzeugung metallischer Niederschläge auf Metalle ohne äußere Stromzuführung und Gewinnung dieser auf elektrolytischem Wege dadurch gekennzeichnet, daß man kochende

Bader verwendet, welche die niederzuschlagenden bezw zu gewinnenden Metalle (Blei, Zink, Zinn, Eisen, Nickel, Antimon usw) in Form von Salzen in Verbindung mit einem Salz der elektropositiven Metalle (Eisen, Zink, Mangan, Uran, Zirkonium, Aluminium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Antimon) gelöst enthalten, soweit letztere die Eigenschaft haben, zwischen dem eingetauchten Metall und sich einen elektrischen Strom zu erzeugen, so daß der eingetauchte Gegenstand der negative, sie selbst der positive Pol sind

Zu diesem Verfahren ware zu bemerken, daß es nichts anderes als ein Ansiedeverfahren darstellt, und daß die damit zu erzeugenden Niederschläge nicht starker wie bei jedem Sudverfahren zu erhalten sind

Antimonniederschläge.

Das Antimon läßt sich aus wässrigen Lösungen in Form eines silberweißen und glänzenden, oder eines grauen, matten Metallüberzuges abscheiden, doch haben die Antimonniederschläge keine wesentliche technische Bedeutung erlangt, weil dieselben häufig unter Wärmeentwicklung und Ausstoßung eines weißen Rauches explodieren, wenn man sie mit einem spitzen Gegenstand kratzt

Diese Beobachtung machte schon Gore,¹ als er ein Bad folgender Zusammensetzung benutzte.

85 g Brechweinstein,
85 „ Weinsaure,
120 „ Salzsäure,
1 l Wasser

Der bei 3 Volt erhaltene Antimonniederschlag war grau und kristallinisch und zeigt nach Gore einen Gehalt von 6% Antimonchlorür, während Bottcher² einen solchen von 3 — 5 % nachweisen konnte.

Nach Cohen³ und seinen Schülern erhält man die explosive Modifikation des Antimons durch Elektrolyse von Chlorur und

1) Gore, Phil Mag [4], 9, 73, 1855, Phil Trans Roy Soc 148, 185, 1858; 159, 323, 1862, Chem News 8, 281, 1868

2) Böttcher, Pogg Ann 97, 334, 1856, 104, 292, 1858, J f prakt Chem 73, 484, 1858

3) Cohen und Ringer, Z f phys Chem 47, 1—28, 1904, Coehn, Collins und Strengers Z. f phys Chem 50, 291, 1904; Coehn und Strengers, Z f phys Chem 52, 129, 1905, Cohen Z f Elektroch. XI, 787, 1905

Bromürlosungen, dagegen nicht aus Fluorürlosungen, da sich aus diesen die gewöhnliche Form ohne Beimischung von Halogenid abscheidet. Wahrscheinlich hängt dies mit der Eigenschaft des Antimontrifluorids zusammen, das sich wohl in Wasser mit saurer Reaktion löst, aber kein Oxyfluorid abscheidet, da das Fluorid eine sehr viel größere Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen als die analogen Haloide besitzt.

Es wurde schon Seite 39 die Frage aufgeworfen, ob die Explosivität des elektrolytisch abgeschiedenen Antimons nicht auf einen Gehalt an kolloidalem Antimonylchlorid beruht, da sich sonst die Gegenwart von Chloriden in dem Metallniederschlag nur schwer erklären läßt. Wenngleich der Gehalt des explosiven Produktes an den Bestandteilen der Lösung keineswegs charakteristisch für die explosive Form ist, so läßt sich doch nicht leugnen, daß die Menge der mit dem Metall abgeschiedenen Halogenide wesentlich größer in der explosiven Form wie in der bestandigen ist, was folgende Tabelle zeigt

Präparat	Bildung bei Elektrolyse von	Konzentrationsintervall der elektrischen Lösung	Aus dem elektrolytisch abgeschiedenen Metall läßt sich beim Erhitzen austreiben in Gew. Proz.
Reines Antimon	SbF_3 in HF-Lösung	beliebig	SbF_3 0,0
Nicht explosives Antimon	a) SbCl_3 in wässriger HCl-Lösung	0—9	SbCl_3 1,7
	b) SbCl_3 in methylalkoholischer HCl-Lösung	0—44	„ 1,8
Explosives Antimon	a) SbCl_3 in wässriger HCl-Lösung	10—86	SbCl_3 4,5—10,5
	b) SbCl_3 in methylalkoholischer HCl-Lösung	48—86	„ 3,8—10,2
Explosives Antimon	SbBr_3 in wässriger HBr-Lösung	4—68	SbBr_3 11—14
Explosives Antimon	SbJ_3 in wässriger HJ-Lösung	5—50	SbJ_3 18—19

Gleichzeitig sind aus derselben die Lösungsverhältnisse zu entnehmen, bei welchen explosives oder bestandiges Antimon auftritt. Die Entstehung der explosiven Modifikation ist nicht nur an bestimmte Halogenidkonzentrationen, sondern auch an be-

stimmte Temperaturen gebunden, die Konzentration der Wasserstoff-Ionen ist ohne Belang. Nachstehende Tabelle gibt über Konzentration- und Temperatureinfluß bei Antimonchlorurlösungen Auskunft.

Konzentration

10% SbCl ₃ bei 16—17° glanzend, explosiv, 23° nicht glanzend, nicht explosiv,									
15,6	"	"	0°	"	"	30°	"	"	"
21,2	"	"	10°	"	"	50°	"	"	"

Es geht daraus hervor, daß je größer die Konzentration ist, man um so höher mit der Temperatur gehen kann, ohne daß Bildung der gewöhnlichen Modifikation eintritt.

Die explosive Modifikation ist metastabil gegen die gewöhnliche, und zwar scheint es, daß diese Metastabilität bei allen Temperaturen vorhanden ist. Die beiden Modifikationen wurden also monotrop dimorph aufzufassen sein. Ob die explosive Form kristallinisch oder amorph ist, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Cohen hat versucht, den Unterschied in der freien Energie der beiden Formen auf elektrochemischem Wege zu bestimmen, indem er eine Kette



konstruierte und deren elektromotorische Kraft ermittelte. Sie ergab sich zu 18 Millivolt und zwar war das explosive Metall, als metastabile Form, negativ gegen das gewöhnliche.

Langbein¹ empfiehlt zur Herstellung eines glänzenden, nicht explosiven Antimonniederschlags folgende Lösung:

Kaliumkarbonat	125 g,
Antimontrisulfid	60 „
Wasser	1 l

Diese Lösung wird durch längeres Kochen des Antimon-sulfidpulvers mit Kaliumkarbonatlosung unter Ersatz des verdampfenden Wassers bereitet und heiß verwendet.

Ein kaltes Bad erhält man durch Lösen von

50 g Natriumthioantimoniat
in 1 l Wasser

Die Badspannung soll 4 Volt betragen. Unangenehm wird bei diesem Elektrolyten die Entwicklung von Schwefelwasserstoff während der Metallabscheidung empfunden.

¹) Handbuch S 428.

Arsen-Niederschläge.

Die Arsenniederschläge finden in der Galvanostegie häufig Anwendung, besonders dann, wenn es sich darum handelt, den Waren einen dunklen Überzug zu geben, der auf Hochglanz polierten Waren schwarz, auf matten grau erscheint. Man bezeichnet den Niederschlag gewöhnlich als Grauglanzoxyd, obwohl von einer Oxydation keine Rede sein kann, denn es handelt sich hier nur um die Abscheidung von Arsen in der grauen Modifikation.

Zur Erzeugung dieses Niederschlages benutzt man nach Langbein¹ folgendes Bad

50 g arsenige Säure, pulv.,
20 „ Pyrophosphat, krist.,
50 „ Cyankalum,
1 l Wasser

Das pyrophosphorsaure Natrium und das Cyankalum werden in 1 l Wasser gelöst, die arsenige Säure unter Umrühren zugefügt und bis zu deren Losung erhitzt, wobei blausaurehaltige Dämpfe entweichen. Das Bad, das am besten warm arbeitet, erfordert einen Strom von 4 Volt Spannung. Die Waren färben sich beim Einhängen blauschwarz, werden dunkler, beginnen zu irisieren, bevor sie den eigentlichen grauen oder schwarzen Ton (je nach der Bearbeitung des Grundmetalls) zeigen.

Es ist nicht einzusehen, was die Verwendung von Cyankalum in diesem Bad bewirken soll. Man hat sicherlich den gleichen Erfolg, wenn man an dessen Stelle ein Bad mit dem äquivalenten Gehalt von Kaliumhydroxyd zur Lösung der arsenigen Säure nimmt, wobei dann das Pyrophosphat durch normales Phosphat ersetzt werden kann.

Die mit Antimon oder Arsen überzogenen Gegenstände dürfen nicht mit Zapon verniert werden, sondern nur mit farblosem Spirituslack, da Zapon mit der Zeit ein Fleckigwerden der Gegenstände verursacht.

Plattieren von Aluminium.

Die elektrolytische Abscheidung von Aluminium aus wässrigen Lösungen ist ein Problem, das den Geist der Erfinder vielfach beschäftigt hat, und wenn man den Angaben der Patentschriften und denen in der Literatur Glauben schenken wollte, so wäre es falsch, hier noch von einem Problem zu reden. Aber da außer

¹) Handbuch, 429

den jeweiligen Erfindern noch kein einwandfreier Zeuge Aluminiumniederschläge aus wässrigen Lösungen in den Händen hatte, so besteht wohl die Ansicht noch zu Recht, daß der Lösungsdruck der Aluminiumionen größer ist wie ihr osmotischer Druck, so daß die elektrolytische Abscheidung von Aluminium aus wässrigen Lösungen nicht möglich ist

Erwähnt sei hier die Angabe von H E Patten,¹ der aus Lösungen von Aluminiumbromid in Bromäthyl kristallinisches Aluminium erhalten haben will

Auch die Abscheidung von Aluminiumlegierungen aus wässrigen Lösungen ist nirgends bewiesen worden und es spricht diese Erscheinung dafür, daß es keine wohl definierten Legierungen von Aluminium gibt, in denen die Lösungstension des Aluminiums kleiner als im freien Zustand ist

Mit dieser Eigenschaft im innigen Zusammenhang steht wohl die Tatsache, daß sich auf Aluminium keine festhaftenden Niederschläge erzielen lassen. Wenngleich von den jeweiligen Autoren die Plattierung als festhaftend auf Aluminium bezeichnet wird, so gilt dies nur für sehr bescheidene Ansprüche

Um auf Aluminium überhaupt elektrolytische Niederschläge erzeugen zu können, ist eine sehr gründliche Reinigung der Oberfläche nötig. Nach Alex Lodyguine² behandelt man Aluminium vor der Plattierung mit schwacher Salzsäurelösung, dann mit Wasser und hierauf mit einer schwachen Natriumhydroxyd-Lösung, worauf das Aluminium wieder in Wasser gebürstet wird. Setzt man nun die Aluminiumplatte in ein mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser als Kathode, Kupfer als Anode, so bildet sich sehr langsam ein Niederschlag von Kupfer, der Erhitzen und Biegen vertragen soll. Zur Erzielung einer dickeren Schicht wird von Zeit zu Zeit die vorbeschriebene Reinigung wiederholt.

Nach A G Giroux³ läßt man das zu plattierende Aluminium erst in einer Lösung von 50 g Cyankalium pro Liter einige Zeit liegen, reibt es mit Bimsstein sauber und taucht es in heiße Kaliumhydroxyd-Lösung, bis Gasblasen entstehen. Dann wird es mit fließendem Wasser gespült und in einer Lösung von Quecksilberchlorid und Cyankalium getaucht, hierauf wird es wieder in eine heiße Kaliumhydroxyd-Lösung gebracht, bis Gase entstehen, in Wasser gewaschen, nochmals in Sublimatlösung getaucht und ins Bad ge-

1) Elektr. Ind. 2, 413

2) Z f Elektroch. XII, 274

3) Electr. Rev. 47, 580

bracht Nach Setlick¹ wird der Aluminiumgegenstand mit 10prozentiger Natronlauge gut entfettet und mit warmem Wasser grundlich abgewaschen Nachher wird er in eine verdunnte Fluß- oder Salzsäure (5prozentige Lösung) auf einige Sekunden getaucht und wieder gut mit warmem Wasser gespült, und gleich in das Galvanisierbad gebracht Bevor man den Gegenstand mit verdünnter Salzsäure behandelt, kann man ihn auch in eine Gelbbrenne tauchen

Nach dem Verfahren von Dennstedt (D R P 72773) taucht man den Gegenstand aus Aluminium in eine dieses angreifende Flüssigkeit, wie Kaliumhydroxydlösung, bis eine lebhafte Gasentwicklung eintritt Nachdem das Blech aus dieser Flüssigkeit herausgenommen ist, wird es abgeschwenkt, damit nur noch eine dünne Flüssigkeitshaut auf demselben bleibt, und alle anhaftenden Gasteile abgeschleudert werden Das noch feuchte Blech fällt, in eine Metallsalzlösung getaucht, sofort das Metall, welches fest anhaftend das Blech überzieht Dieser Vorgang kann unter Umständen mehrmals wiederholt werden, besonders dann, wenn der auf dem ersten Überzug galvanisch aufgebrauchte zweite Metallniederschlag das Aluminium nicht vollkommen deckt In manchen Fällen ist es vorteilhaft, das aus der Kalilauge kommende Blech wenige Sekunden in Quecksilber zu tauchen und es erst dann in die Metallsalzlösung zu bringen

Patentanspruch

Verfahren zum Überziehen von Aluminium mit Metallüberzügen darin bestehend, daß das Aluminium, welches amalgamiert sein kann, zunächst in eine dasselbe chemisch angreifende Flüssigkeit getaucht und dann während noch eine dünne Schicht dieser Flüssigkeit an ihm haftet, in eine Salzlösung des Metalls, welches niedergeschlagen werden soll, gebracht wird

Das Verfahren von Oppermann (D R P. 82423) besteht darin, daß das Aluminium, falls es nicht chemisch rein ist, in bekannter Weise mit Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Salzsäure oder gepulvertem Bimsstein mit Wasser gereinigt wird und das so gereinigte Aluminium zuerst in ein Bad kommt, welches aus der Lösung eines Quecksilbersalzes in Cyankaliumlösung besteht Dabei hat sich eine Temperatur von 66° als vorteilhaft erwiesen Die Behandlung ist beendet, sobald die Oberfläche des Aluminiumgegenstandes gleichförmig erscheint Der Gegenstand wird hierauf

1) Chem Ztg 1901 S 46

mit Wasser gewaschen und in das eigentliche Bad zur Galvanisierung gebracht. Dieses zweite Bad kann aus einer Verdünnung des Cyanids mit geeigneten Metallen bestehen oder selbst aus Kupfersulfatlosung. Die Stärke der Losungen kann dieselbe wie bei gewöhnlichen galvanischen Badern sein.

Patentansprüche

1 Verfahren zum Elektroplattieren von Aluminium, gekennzeichnet durch das Eintauchen der reinen Aluminiumgegenstände in ein Bad, bestehend aus der Losung eines Quecksilbersalzes in einer Losung von Cyankalium und darauf folgendes Waschen des Gegenstandes in Wasser, worauf derselbe in einem das niederzuschlagende Metall in Losung haltenden, galvanischen Bad gewöhnlicher Zusammensetzung der eigentlichen Galvanisierung unterworfen wird.

2 Bei dem unter 1 beanspruchten Verfahren, die Hinzufügung einer geringen Menge Ammoniak in das erste Bad, falls der Aluminiumgegenstand nicht chemisch rein ist.

Nach Ryan (D R P 116319) werden die Aluminiumgegenstände vor dem Amalgamieren mit Phosphorsäure behandelt. Die Anwendung der Phosphorsäure soll der Anwendung von Säuren überhaupt, der Anwendung der Salzsäure in besonderem, keineswegs gleichwertig sein. Die Salzsäure wirkt nämlich in der Hauptsache auf die Eisen- und Kieselsäurespuren in der Oberfläche des Aluminiums, während die Phosphorsäure die Beseitigung der dem Aluminium eigentümlichen fettigen Oberfläche bewirken soll. Das Verfahren wird zweckmäßig folgendermaßen ausgeführt:

Die zu überziehenden Aluminiumgegenstände werden zunächst für ganz kurze Zeit in kochende Seifenlosung getaucht, mit kochendem Wasser gewaschen, in fließendem Wasser nachgespült und nun in Salzsäurelosung von etwa 15° Bé solange getaucht, bis eine gelinde Gasbildung auftritt. Hiernach werden die Stücke in heißes Wasser gebracht, um die Gasblaschen zu entfernen, abgespült, in eine Cyankaliumlosung von etwa 20° Bé getaucht und wiederholt abgespült. Es erfolgt nunmehr die Behandlung in Phosphorsäure von etwa 50° Bé, in welcher Säure die Gegenstände 8—10 Minuten verbleiben. Die Gegenstände werden dann herausgenommen, abgespült, noch einmal in das Cyankaliumbad eingetaucht und wiederholt ordentlich abgespült, worauf sie zum Amalgamieren bereit sind. Die amalgamierende Losung setzt sich aus 4,5 l reinem Wasser, 1000 g Salmiak und 28 g Mercurichlorid (oder -cyanid) zusammen. Die Lösung soll ein spezifisches Gewicht von 12° Bé

haben Der amalgamierte Gegenstand wird abgespült und in das eigentliche galvanische Bad gebracht

Patentanspruch

Verfahren zum galvanischen Plattieren von Aluminium, bei welchem das Aluminium in sauren und alkalischen Bädern vorbehandelt, mit einer Quecksilberamalgamschicht überzogen und alsdann den galvanischen Bädern ausgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Amalgamieren eine Behandlung des Aluminiums mit Phosphorsaure stattfindet

Nach Legate (A P 641709) werden Aluminiumgegenstände erst in Salzsäure, dann in Cyankalium und schließlich in Phosphorsäure gebracht, um vor der Plattierung noch amalgamiert zu werden Nach Cassin (D R P 133351) werden die Aluminiumgegenstände zunächst mittels Benzin oder Terpentin entfettet, dann mit fein zermahlenem und mit reinem Wasser verdünnten Bimsstein bearbeitet, in reinem, kaltem und laufendem Wasser gewaschen und hierauf in ein Bad von der Zusammensetzung 1 kg Kaliumcyanid auf 30 l Wasser getaucht Nach einer nochmaligen Spülung in reinem, kaltem und laufendem Wasser sind die Gegenstände zur weiteren Plattierung geeignet Nach Verlassen des elektrolytischen Bads werden die Arbeitsstücke nochmals in kaltem Wasser gespült, welche letztere Manipulation von großer Bedeutung sein soll, da sich sonst das Niederschlagsmetall an manchen Stellen loslösen konnte

Patentanspruch

Verfahren zur Vorbereitung von Aluminiumgegenständen für die galvanische Plattierung dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstände in ein Bad von der Zusammensetzung 1 kg Kaliumcyanid auf ungefähr 30 l Wasser getaucht werden und dann eine sorgfältige Spülung in kaltem, reinem, laufendem Wasser erfahren

Mies (A P 647858) erhitzt das metallische Aluminium in einer siedenden, mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Lösung von phosphorsaurem Natrium und schwefelsaurem Magnesium etwa 5 Minuten, spült mit Wasser ab und unterwirft das so gereinigte Aluminium in den bekannten Metallsalzbädern der Einwirkung des Stroms.

Patentanspruch

Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf Aluminium, darin bestehend, daß Aluminium mit angesäuerten Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und phosphorsaurem Natrium gekocht

wird und nach dem Abwaschen die Niederschlagsarbeit in Metallsalzlosungen mit oder ohne Strom vorgenommen wird

Nach den Angaben der Aluminiumindustrie-Gesellschaft in Neuhausen reinigt man Aluminium ca 15 Sekunden lang in einer 10 proz. Natronlauge, die heiß mit Kochsalz gesättigt wurde, wäscht, scheuert mit feinem Bimsstein, taucht wieder 20 Sekunden ein und behandelt den Gegenstand mit einer Neusilberburste

Nach Burgeß und Hambuechen¹ wird das Aluminium in verdünnter Flußsaure gereinigt und so lange darin gelassen, bis es rauh geworden ist, dann wird es in fließendem Wasser gewaschen und für einige Sekunden in eine Mischung von 100 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 75 Teilen konzentrierter Salpetersäure getaucht. Nachdem es wieder in Wasser gewaschen ist, wird es mit 30—60 Ampere pro qm 10 bis 15 Minuten lang in einer Lösung von Zinkvitriol und Aluminiumsulfat in der für Zinkbader üblichen Zusammensetzung von 15⁰ Bé verzinkt, die außerdem 1 % Flußsaure oder die äquivalente Menge Kaliumfluorid enthält. Nach dem Trocknen erhält der verzinkte Artikel einen Überzug von den gewünschten Metallen aus Cyanidlosungen.

Man ersieht aus all diesen Angaben, welcher hoher Wert auf die Vorbehandlung des Aluminiums gelegt werden muß, um einen guten Überzug zu erhalten. Besonders hat sich die Behandlung mit Natriumhydroxyd sehr eingebürgert, weil nach W. R. Mott² der Überzug von Aluminiumoxyd sich verhältnismäßig leicht in der Lauge löst.

Doch weiß jeder Fachmann, daß ein wirklich festhaftender Überzug bei einigermaßen starker Plattierung nicht zu erzielen ist, und es sei im folgenden nur noch ein kleiner Auszug gegeben, auf welche Weise einzelne Erfinder dieses Problem zu lösen suchen.

Nach A. E. Giroux³ ist eine reine Lösung von Kaliumcuprocyanid zur Verkupferung von Aluminium nicht geeignet, sondern man muß hierzu folgenden Elektrolyten wählen:

- 10 l Wasser,
- 240 g Natriumkarbonat kristallin,
- 200 „ Mononatriumsulfit,
- 240 „ Kupferacetat,
- 240 „ Cyankalium

¹) Electr. and Metall Ind 2, 85.

²) Electr. Ind 2, 129—130

³) S S 212

Das Acetat muß neutral sein. Bei der Bereitung des Bads lost man zunächst das Karbonat in 7 l heißem Wasser und fügt nach einiger Zeit das Bisulfit hinzu. Das zerkleinerte Acetat wird unter starkem Rühren in die Lösung gebracht, während das Cyankalum für sich in 3 l Wasser gelöst und nach Erkalten der ersten Lösung zugegossen wird. Die Mischung wird filtriert und mit 3 Volt und 30 Ampere pro qm Kathodenfläche elektrolysiert, wobei das Aluminium, wie schon beschrieben, gereinigt werden muß.

Nach Lanseigne und Le Blanc empfiehlt sich folgendes Bad zur Verkupferung von Aluminium

300 g Cuprocyamid,
450 „ Cyankalum,
450 „ Natriumphosphat,
5 l Wasser

Die geeignete Stromspannung ist 1,7 bis 2 Volt

Nach Setlick kann man Aluminium sehr gut verkupfern durch Kochen mit einer schwachsauren Lösung von Kupferlaktat, der Niederschlag ist blank und haftet gut, nur darf man nicht zu lange kochen, weil sonst die Kupferschicht sich oxydiert. Die Lösung soll ein spezifisches Gewicht von 36° Bé haben. Nach der L'Electricité¹ verfährt man bei der Verkupferung von Aluminium in der Weise, daß man die Gegenstände erst in 10 proz Natronlauge reinigt, mit warmem Wasser wäscht, in 5 proz Flußsaure taucht und dann durch Eintauchen in 10 proz alkalische Kupferchloridlösung mit einer dünnen Kupferschicht überzieht. Hierauf wird mit einer Spannung von 1,7 bis 2 Volt in folgendem Bad weiter verkupfert

300 g Cyankupfer,
450 „ Kalumcyamid,
450 „ Bariumphosphat,
5 l Wasser

Nach dem DRP 101628 von Nauhardt benutzt man zur Vernicklung ein Nickelbad, welches aus Nickelnitrat und Cyankalum oder aus Nickelchlorid oder Nickelsulfat unter Zusatz einer entsprechenden Menge einer Phosphorverbindung, besonders Ammoniumphosphat hergestellt wird, wobei das Bad leicht anzusauern ist, um einen sich darin bildenden Niederschlag wieder aufzulösen. Diese Bäder werden heiß verwendet

Patentansprüche

1 Die Anwendung des im Hauptpatent (s w u) beschriebenen Verfahrens zur direkten Verkupferung und Vernicklung von Aluminium, gekennzeichnet durch die Verwendung heißer Bader, bestehend aus Kupfer bezw Nickelnitrat und Cyankalium in fast gleichen Mengen sowie Phosphorverbindungen, besonders Ammoniumphosphat

2 Das unter 1 gekennzeichnete Verfahren, dahin abgeändert, daß zur direkten Vernicklung von Aluminium heiße Bader aus Nickelchlorid oder Nickelsulfat und Phosphorverbindungen, besonders Ammoniumphosphat verwendet werden, in denen ein sich bildender Niederschlag durch einen geringen Zusatz von Schwefel- bezw Salzsäure wieder gelöst wird

A. Fischer¹ hat gefunden, daß sich die nur aus Nickelvitriol und Chlorammonium bestehenden Bader für die Vernicklung von Aluminium sehr gut bewahren und gibt beispielsweise folgende Badzusammensetzung an.

50 g Nickelvitriol,
30 „ Chlorammonium,
1 l Wasser

Man arbeitet vorteilhaft mit einer Stromdichte von 10—15 Ampere pro qm.

Nach dem Patent von Weil, Quintaine u Lepsch (E P 12691/1879) sind für die Vernicklung, Versilberung, Vergoldung und Verkupferung von Aluminium besonders Bader geeignet, welche einen Zusatz von Kohlenwasserstoffen und besonders von Saccharose, Lactose, Maltose usw erhalten haben. Für die Vernicklung wird beispielsweise folgendes Bad empfohlen:

100 l Wasser,
12,6 kg Nickelammonsulfat,
4,16 „ Ammoniumsulfat,
0,5 „ Lactose.

Für Silberniederschläge wird das Bad wie folgt bereitet:

100 l Wasser,
1,25 kg Silbernitrat,
1,25 „ Kaliumcyanid,
1,66 „ Ammoniak,
0,05 „ Lactose

1) Chemiker-Ztg. 1903, 987

Das Verfahren von Weil u Levy (D R P 108889) bezweckt die Herstellung dunkler Metallüberzüge auf Aluminium und ist im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminium oberflächlich mit einer alkalischen Lösung eines Metallsalzes behandelt wird, dessen Oxyd sich im Überschuß des Alkalis lost, und welches bei elektrolytischer Zersetzung mittels des Stroms oder mittels elektropositiver Metalle sein Metall in fein zerteiltem Zustand ausscheiden kann. Als solche Metalle eignen sich vorzüglich Nickel und Kobalt und kann die Reaktion durch Zusatz von Salzen wie Ammoniumchlorid, -sulfat und von Cyanverbindungen wie Kaliumcyanid, Kaliumrhodanid usw sowie durch Erwärmen oder Anwendung des elektrischen Stroms unterstützt werden. Eine geeignete Lösung ist beispielsweise folgende

0,5 kg Nickelchlorid oder Kobaltchlorid werden in 100 l Wasser gelöst und soviel Ammoniak der Lösung zugesetzt, bis der Niederschlag sich gelöst hat. Hierzu kommen noch 0,5 g Chlorammonium oder Cyankalium und eventl. 4 kg Kaliumrhodanid.

Patentansprüche

1 Verfahren zur Herstellung dunkler Metallüberzüge auf Aluminium dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminiumgegenstand mit einer alkalischen Metallsalzlösung z. B. einer ammoniakalischen Nickel- oder Kobaltlösung mit oder ohne Zusatz von Cyaniden und Rhodanverbindungen behandelt und hierdurch in einer einzigen Operation mit einem dichthaftenden Metallüberzug versehen wird.

2 Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Ausscheidung des fein zerteilten Metallniederschlags auf dem Aluminium durch Anwendung des elektrischen Stroms beschleunigt wird.

In dem D. R. P. 102965 empfehlen die gleichen Erfinder den Zusatz von Dioxybenzolverbindungen wie Pyrocatechin oder Hydrochinon oder einer Mischung derselben zu gewöhnlichen galvanischen Bädern, weil diese organischen Reduktionsmittel auf das zu plattierende Aluminium einwirken sollen und dadurch eine direkte Verbindung mit dem durch den elektrolytischen Prozeß niedergeschlagenen Metall bewirken.

Patentanspruch

Verfahren zum Plattieren von Aluminium mit einem beliebigen Metallüberzug unter Benutzung der gewöhnlichen, in der Galvanostegie üblichen Metallsalzen oder Metaldoppelsalzbädern dadurch gekennzeichnet, daß die letzteren mit Dioxybenzolverbindungen insbeson-

dere Pyrocatechin und Hydrochinon versetzt werden, wodurch die Reduktion der Metallverbindungen glatt vor sich geht

Zur Versilberung von Aluminium nimmt man nach Nauhardt (D R P 10786) eine wässrige Lösung von fast gleichen Teilen Silbernitrat und Cyankalium, wobei die Menge des letzteren diejenige des ersteren nur um gerade soviel übersteigt, als unbedingt nötig ist, um die Salze völlig zu lösen und das Bad für den elektrischen Strom leitfähig zu machen. Die kaustischen Eigenschaften dieses Bades, welche immer noch genügen, um Aluminium anzugreifen, werden durch einen entsprechenden Zusatz eines Alkaliphosphats, besonders Ammoniumphosphat neutralisiert. Das Bad wird kalt benutzt.

Patentanspruch

Verfahren zur Versilberung von Aluminium, gekennzeichnet durch Verwendung eines kalten Bades, bestehend aus Silbernitrat und Cyankalium von fast gleichen Mengen, sowie Alkaliphosphat, besonders Ammoniumphosphat.

Basse und Fischer (D R P 169310) bursten die geschmirgelten und gebeizten Aluminiumgegenstände mit einer heißen, saurefreien Seifenwurzellösung mittels einer Drahtbürste und vernickeln die so gereinigten Waren mit einer heißen Lösung von Nickelammoniumsulfat und Chlorammonium, welche außerdem noch mit Nickelsulfat übersättigt ist. Die Vernicklung muß möglichst rasch geschehen, so daß das gekratzte Metall nicht stark mit der Luft in Berührung kommt. Nach kurzer Vernicklungsdauer werden die Waren mit einer Lösung von Zinnchlorid, Chlorammonium, die mit Zinnchlorur übersättigt ist, verzinkt.

Patentanspruch

Verfahren zum Verzinnen von Aluminiumgegenständen auf elektrolytischem Wege, dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstände vor dem Verzinnen elektrolytisch vernickelt werden.

Creswick und Shaw (Fr P 347239) wollen die Versilberung und Vergoldung usw. von Aluminiumgegenständen dadurch erreichen, daß die betreffenden Aluminiumstücke vor der Versilberung mit einem Zinnüberzug, der durch Eintauchen in eine Lösung von Zinnchlorid mit Ammoniakalaun erzeugt wird, versehen werden. Die dazu benutzte Lösung soll auf 5 Teile Zinnchlorid 200 Teile Ammoniakalaun enthalten. Die so behandelten Gegenstände sind dann vorbereitet genug, um den galvanischen Metallüberzug zu erhalten.

Patentanspruch

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Präparation von Aluminiumgegenständen für galvanische Niederschläge, welches aus dem Eintauchen der Gegenstände in eine Lösung von Zinnchlorur und Ammoniakalaun besteht, so daß sie mit einer dünnen Schicht Zinn bedeckt werden, die sie fähig macht, der Elektrolyse unterworfen zu werden

Über die Abscheidung von Metallegierungen.

Unterwirft man eine Lösung, welche zwei verschiedene Metallsalze gelöst enthält, der Elektrolyse, so wird an der Kathode dasjenige Metall zur Abscheidung gelangen müssen, dessen Abscheidungspotential am niedrigsten ist. Es gilt das Gesetz, daß „stets dasjenige Ion zur Entladung gelangt, dessen Abscheidung die geringste Arbeitsleistung erfordert“. Es kann jedoch das andere Metall mitfallen, wenn die Metallionenkonzentration des leichter abscheidbaren Metalls sehr klein geworden ist, vorausgesetzt, daß die elektromotorische Kraft so groß ist, daß auch dessen Abscheidungspotential erreicht wird und nicht die Wasserstoffentladung vor der Abscheidung des zweiten Metalls einsetzt.

Wendet man Metallsalzlosungen an, in denen die Metallionenkonzentration und die Ionenbeweglichkeit der Kationen nahezu gleich ist, sowie das Abscheidungspotential der Metallionen nahe beieinander liegt, so besteht die Möglichkeit, beide Metalle zusammen abzuscheiden. Doch läßt sich auf Grund erwähnter Gesetzmäßigkeit erwarten, daß in den erhaltenen Legierungen stets das elektropositivere Metall vorherrschend sein muß.

Da das Entladungspotential eines Metallions von der Lösung, aus der es abgeschieden wird, abhängig ist, so besteht die Möglichkeit, Metalle, deren Potentiale in einfachen Salzlosungen soweit auseinander liegen, daß deren gemeinsame Fällung daraus unmöglich ist, aus komplexen niederzuschlagen. Der typischste Fall ist hierfür die gleichzeitige Abscheidung von Kupfer und Zink als Messing. Es beträgt das Entladungspotential

für Cu aus CuSO_4	1,48,
„ Zn „ ZnSO_4 .	2,54,

dagegen aus alkalischer Tartratlösung

für Cu .	. 1,75,
„ Zn .	. . 1,7,

oder in cyankalischer Lösung (20/10 Mol KCN + 1/10 Mol MeCN)

fur Cu	1,25,
„ Zn	1,26

Aber selbst wenn das Anion das gleiche bleibt, so andert sich doch je nach der Temperatur und der Menge noch vorhandener Leitsalze die Zersetzungsspannung, wie die Untersuchungen von I E Root¹ ergeben

Nachstehend seien einige Tabellen aufgeführt, die Zahlen darin bedeuten die Spannung, bei welcher die Metalle an der Kathode aus Platin erschienen, ein * bei Zink bedeutet, daß die Kathode Kupfer war. Gelingt die Abscheidung des Metalls aus einer Lösung überhaupt nicht, so ist dies durch > markiert, die hinter dem > Zeichen stehende Zahl ist diejenige Spannung, bis zu welcher der Versuch getrieben wurde, ohne daß das Metall an der Kathode erschien

I		II	
Spannungsreihe in 4 n KCN + 0,2 g Metall pro 200 ccm		Spannungsreihe in 2 n KCN + 0,2 g Metall pro 200 ccm	
Temp 20°	60°	Temp 20°	60°
Ag 2,04	Ag 1,8	Hg 1,98	Ag 1,67
Hg 2,2	Hg 2,0	H 2,3	Hg 1,87
Bi 2,5	H 2,5	Cd 2,5	Cd 2,3
H 2,74	Cu 2,6	Ag 2,9	H 2,65?
Cd 2,8	Cd 2,8	Cu > 3,3	Cu > 3,3
Zn > 4,5	Zn > 4,1	Zn > 3,3	Zn > 3,3
Ni > 4,2	Ni > 3,5	Ni > 3,5	Ni > 3,5
Cu > 4,4			

III		IV	
Spannungsreihe in saurer Phosphatlösung 4,5 g Na ₂ HPO ₄ + 1,9 g H ₃ PO ₄ + 0,1 g Metall in 150 ccm		Spannungsreihe in Phosphatlösung 0,75 g H ₃ PO ₄ + 0,1 g Metall pro 130 ccm	
Temp 60°		Temp 60°	
Ag 1,2	Pb 2,85	Ag 1,3	Cd 2,4
Hg 1,3	Cd 2,9	Hg 1,3	Zn 2,7*
Cu 1,75	Zn 3,15*	Cu 1,6	Zn 3,4
Bi 1,9	Co > 3,5	Bi 1,9	Co 2,9
H 1,9	Ni > 3,5	Sb 2,1	Ni > 3,5
Sb 2,0	Sn > 3,5	Pb 2,2	Sn > 3,5
		H 2,25	

1) J pyhs Chem 7, 428—465

V

Spannungsreihe in ammoniakalischer
Tartratlosung 7,5 g Weinsäure krist
+ 35 ccm NH₃ - Lösung vom spez Gew
0,92 + 0,1 g Metall auf 170 ccm

Temp 60°

Ag	1,0	Co	2,0
Hg	1,2	Cd	2,1
Pb	1,3	Zn	2,3
Bi	1,3	Ni	2,3
Cu	1,65	Sn	> 4,8
H	1,9		

VI

Spannungsreihe in alkalischer Tartrat-
losung 5 g Kaliumnatriumtartrat krist
+ 25 ccm NaOH (spez Gew 1,28 bei 20°)
+ 0,1 g Metall in 150 ccm

Temp 20°

Zn	1,7	Bi	2,0
Cu	1,75	Sb	2,0
Co	1,75	Sn	> 3,0
Pb	2,0	Ni	> 2,8
H	2,0		

Aus diesen Tabellen ist zu entnehmen, ob und wann die Abscheidung einer Legierung aus dem jeweils genannten Elektrolyten erhofft werden kann. Diese Werte unterliegen aber nicht unwesentlichen Änderungen, wenn auf der Kathode statt des abgeschiedenen Metalls eine Legierung gebildet werden kann, wobei dann das eine Metall auf die Abscheidung des anderen depolarisierend wirkt, d. h. die Abscheidung desselben erleichtert. Das depolarisierende Metall kann dabei entweder das Kathodenmaterial bilden, oder es kann zugleich mit dem depolarisierenden Metall auf der Kathode niedergeschlagen werden. Ein auffälliges Beispiel hierfür bietet die Messingabscheidung aus Kaliumzink- bzw. Kaliumkuprocyanidlösungen, aus welchen Zink bei Potentialen abgeschieden wird, die weitaus niedriger als die Eigenpotentiale des Zinks gegen die betr. Lösung liegen (Siehe Seite 237).

Für die Abscheidung von Nickelmagnesiumlegierungen, wie sie Coehn und Siemens beobachtet haben, gilt ebenfalls, daß die Abscheidbarkeit nur möglich sein kann, wenn ein Metall eine depolarisierende Wirkung ausübt, sei es, daß sich eine bestimmte Verbindung beider Metalle, oder sei es, daß sich eine feste Lösung bildet. Derartige Vorgänge lassen sich mit Sicherheit durch die Potentiale der Legierung feststellen.

Wenn¹ zwei Metalle M und M', die wir der Einfachheit wegen von gleicher Wertigkeit annehmen, im mechanischen Gemenge als Elektrode dienen, so muß nach Nernst ein Gleichgewicht bestehen, indem der Potentialsprung an dieser Elektrode durch

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C_M}{C_M\text{-Ionen}} = \frac{RT}{n} \ln \frac{C_{M'}}{C_{M'}\text{-Ionen}}$$

1) Haber, Z f Elektroch VIII, 541 u ff

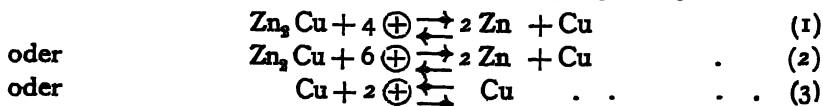
ausgedrückt wird Es muß also sein

$$\frac{C_M}{C_{M'}} = \frac{C_{M\text{-Ionen}}}{C_{M'\text{-Ionen}}} \quad (I)$$

C_M bedeutet Lösungstension, C_M -Ionen Konzentration im Elektrolyten. Gesezt also, wir wahlen als Elektrolyten eine Lösung von M-Salz und tauchen das Gemenge von M und M' als Elektrode ein, so sind nur zwei Fälle möglich. Entweder stellt sich alsbald die der Beziehung I entsprechende Konzentration an M'-Ionen freiwillig her oder es verschwindet eines der beiden Metalle von der Oberfläche unter Bildung einer Deckschicht. Tritt der zweite Fall ein, so ist das Gemenge keine Legierungselektrode mehr. Daraus ist zu folgern, daß eine Legierungselektrode, bestehend aus dem Gemenge der Metalle M und M' stets in ihrem Potential bestimmt ist, wenn (neben der Temperatur) die Konzentration entweder der M'- oder der M-Ionen gegeben ist. An diesem Sachverhalt wird nichts geändert, wenn etwa die gesamte Menge von M mit einem Teil von M' die Verbindung $M_n M'$ bildet, die ein definiertes chemisches Individuum ist. Wir haben dann ein Gemenge von $M_n M'$ und M' vor uns. Es wird einfacher sein, ein spezielles Beispiel zu betrachten, auch wenn dasselbe in einigen Punkten willkürlich ist. Seien M und M' Zink und Kupfer und die Verbindung $M_n M'$ repräsentiere das Messing $Zn_2 Cu$. Die möglicherweise bestehende zweite Verbindung $Zn Cu$ soll ebenso außer Betracht bleiben, wie eine vielleicht bestehende einseitige oder gegenseitige Löslichkeit von $Zn_2 Cu$ und Cu . Daß Zn und $Zn_2 Cu$ sich nicht merklich ineinander lösen, scheint durch Herschkowitsch erwiesen.

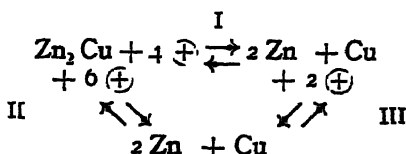
Daß ein Gemenge von Zink und Messing in Gegenwart von Zn-Ionen, (bei gegebener Temperatur) ein festes definiertes Potential hat, wird nicht bezweifelt werden, denn eine solche Elektrode ist offenbar als Zinkelektrode aufzufassen. Aber nicht minder ist Kupfer im Gemenge mit Messing eine im Potential eindeutig definierte Elektrode, sobald Zink-Ionen von bestimmter Konzentration zugegen sind und Deckschichtenbildung nicht stattfindet.

Enthalt die Elektrodenoberfläche als feste Phasen $Zn_2 Cu$ und Cu , so sind drei potentialbestimmende Vorgänge möglich, nämlich



Diesen drei Vorgängen gehören die drei E -Werte E_1 , E_2 , E_3 zu. Wenn einer dieser drei Werte die anderen überträfe, so würde eine Veränderung eintreten, also wenn z. B. $E_3 > E_2$ wäre, würde Kupfer sich lösen und Messing entstehen. Wenn $E_1 > E_2$ wäre, würde Kupfer entstehen und Messing verschwinden usw. Die Gegenwart der Cu-Ionen versteht sich von selbst, da Kupfer als Phase im Kontakt mit dem Elektrolyten steht.

Diese drei Vorgänge stellen einen isothermreversiblen Kreisprozeß dar



Aus der Gleichheit der drei E -Werte folgt, daß wir die Formel dieser Elektrode durch die Formel irgend eines dieser Vorgänge ausdrücken können. Der Ausdruck für I

$$E_4 F = RT \ln \frac{C'}{C_{\text{Zn}}} \quad (2)$$

bildet die bequemste Fassung. C^0 darf die Lösungstension des Messings Kupfergemenges heißen und kann aufgelöst werden in

$$C' = \frac{C_{\text{Zn}} C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Cu}}},$$

also als Quotient der Lösungstensionen von Kupfer und Messing aufgefaßt werden.

Ist die Konzentration der Zink-Ionen in der dieser Messing-Kupferelektrode beruhenden Lösung fixiert, so ist also die der Kupfer-Ionen nicht mehr variabel, sondern es stellt sich entweder freiwillig diejenige Kupfer-Ionenkonzentration her, welche an einer aequipotentialen Kupferelektrode herrscht, oder die Elektrode hört auf, eine Messing-Kupferelektrode zu sein, indem einer der Gemengebestandteile von der Elektrodenoberfläche verschwindet. Das nach Formel 2 bestimmte Legierungspotential gibt das Maß für die freie Energie des Legierungsvorganges, wenn wir es mit dem Potential des Zinks gegen denselben Elektrolyten vergleichen.

Ist dieses E_{Zn} , so ist $A = 4(E_{\text{Zn}} - E_1) F$ die freie Energie der Bildung eines Messingmoleküls aus 2 Zn und 1 Cu. Da es sich hier um die Bildung eines festen Stoffes aus festen Komponenten handelt, so ist zu vermuten, daß die Wärmetönung der Änderung der freien Energie nahezu gleich ist. Diese Wärmetönung hat Baker zu 10143 Kalorien bestimmt. Daraus würde für $E_{\text{Zn}} - E_1$ der Wert

0,11 Volt folgen Denken wir uns eine Serie von Zink-Kupfermassen, bei welchen der prozentische Zinkgehalt von 100—0 % abnimmt, der Kupfergehalt umgekehrt von 0—100 % zunimmt und bestimmt den Potentialsprung dieser Massen gegen Zinksulfat, wobei die Voltwerte auf der Ordinatenachse von 0 aufwärts, die Kupferprocente als Abszissen von 0 an nach rechts abwärts aufgetragen werden, so finden wir zunächst für 100 % Zink, 0 % Kupfer den Wert Zn/Zn -Ionen Dieser bleibt unverändert, wenn das Zink abnimmt und das Kupfer wächst, solange Zink einen Gemeineteil der Masse ausmacht, also bis wir die Zusammensetzung Zn_2Cu überschreiten Die Potentiallinie läuft also horizontal in diesem Gebiet der Zusammensetzung An der erwähnten Grenze wird das Potential sprunghaft edler Der Abfall des Potentials sollte nun 0,11 Volt betragen und der um etwa 0,11 Volt erniedrigte Wert sollte weiterhin bei der Zunahme des Kupfergehaltes konstant bleiben, da er ebenso für das zweiphasige Gemenge Messing-Kupfer in Gegenwart von Zn -Ionen wie der Zinkwert in Gegenwart von Zn^{++} -Ionen für das zweiphasige Gemenge Zink-Messing charakteristisch ist Beim Übergang zu reinem Kupfer aber ist ein erneuter Sprung auf jenes Potential zu erwarten, welches sich zwar nicht aus der Theorie, aber durch die Erfahrung für Kupfer in Zinksulfat ergibt Die von Herschkowitsch wirklich gemessenen Werte zeigen ein anderes Verhalten nicht nur in diesem Falle, sondern in allen den Fällen, in denen das Auftreten definierter Legierungen konstatiert wird Es folgt aus diesen Betrachtungen, daß der Sprung im Potential regelmäßig ganz oder fast ganz auf das Potential des edleren Legierungsbestandteiles führt und horizontale Stücke der Potentialkurve werden nur beobachtet beim Potentialwert des reinen, unedlen und bei dem des reinen edlen Bestandteils

Gleich wie die Zersetzungspotentiale der Metalle für die Abscheidung einer Legierung von wesentlichem Einfluß sind, so kann die Stromstärke die Zusammensetzung der Legierung nach irgendwelcher Richtung hin beeinflussen In der Regel wird in Legierungen auch bei hohen Stromdichten das Metall mit dem niederen Abscheidungs-potential vorherrschen, doch können die Reaktionswiderstände oder aber der Eintritt von Wasserstoffentladung das Ergebnis der elektrolytischen Fällung beeinflussen. Da sich hierfür allgemein übliche Grundsätze noch nicht aufstellen lassen, so sei bezüglich der Wirkung der Stromdichte auf die einzelnen Legierungen selbst verwiesen

Es wurde bereits bei der elektrolytischen Metallabscheidung der bedeutende Einfluß der Temperatur auf diese erwähnt, es ist ohne weiteres klar, daß sich ein solcher auch bei der Abscheidung von Legierungen geltend machen wird. Der Untersuchungen nach dieser Richtung hin sind es allerdings noch sehr wenige, so daß sich mehr als wie an der genannten Stelle erwähnt, hier nicht sagen läßt.

Schließlich sei noch der Erscheinung Erwähnung getan, daß die Gegenwart gewisser Metallsalze bei der Abscheidung von Legierungen von Einfluß ist. In der Praxis ist bekannt, daß z. B. der Zusatz von Chlorammonium oder Arsenik die Zusammensetzung des Messingniederschlags wesentlich zu verändern vermag. Bei dieser Legierung ist die Wirkung der Neutralsalze insofern leicht zu beobachten, als sie sich durch die Veränderung des Niederschlags an Farbe und Aussehen zu erkennen gibt. Der Einfluß von Neutralsalzen auch bei anderen Legierungen ist scheinbar sonst nirgend beobachtet worden.

Magnesium- und aluminiumhaltige Legierungen.

Coehn und Siemens¹ haben versucht, fußend auf der bekannten Tatsache, daß Eisen- und Nickelniederschläge verbessert werden können, wenn man Magnesiumsalze in die Lösung bringt, Nickel und Magnesium zusammen aus wässriger Lösung abzuscheiden und sie haben gefunden, daß Magnesium in beträchtlicher Menge mit Nickel auch aus wässriger Lösung fällt. Sie haben durch Bestimmung der Zersetzungskurven das Auftreten einer Legierung nachgewiesen, denn bei reinen Nickellösungen findet man in der Kurve zuerst das Auftreten von Wasserstoff deutlich ausgeprägt und sodann das von Metall, während bei Zusatz von Magnesiumsulfat die fortgesetzte metallische Leitung mit dem neuen Zersetzungspunkt für die Legierung auftritt.

Sie² untersuchten den Prozentgehalt an Magnesium und seine Abhängigkeit von Stromdichte, Temperatur und Konzentration. Beispielsweise ergaben Lösungen, die für Magnesiumsulfat vierfach normal waren, und in welchen der Gehalt an Nickel geändert wurde, folgende Werte:

Mg SO ₄	Ni SO ₄	%, Mg in der Legierung
4 n	2 n	0,32
4 „	1 „	1,31
4 „	0,5 „	2,12

¹) Z. f. Elektroch. VIII, 592

²) Z. f. anorg. Chem. 4, 249—275

Der Prozentgehalt an Magnesium wächst also mit abnehmender Nickelkonzentration. Bemerkt sei, daß als Anoden Nickelbleche verwendet wurden. Bei noch kleinerer Nickelkonzentration wurde das Metall schwammig. Wenn man jedoch bei niedriger Nickelkonzentration auch mit der Stromdichte herabgeht, so wächst wieder der Magnesiumgehalt des Metalls. Bei 18° und 10 Ampere scheidet sich kein Magnesium mit aus, wohl aber bei 18° und 3 Ampere pro qcm. Mit 5 Ampere in einer Lösung von 8 Mg SO₄ und 0,3 Ni SO₄ erhält man bei 90° ein Metall mit 4,7 % Magnesium. Die Legierung haftet sehr gut an der Kathode und zeigt nicht die Neigung der reinen Nickelniederschläge sich aufzurollen und abzublättern.

Sehr ausgeprägt zeigt sich der Einfluß der Temperatur, wie aus folgenden Daten erhellt

Mg SO ₄	Ni SO ₄	Temp	% Magnesium in der Legierung
3 n	3 n	90°	0,3 %
3 „	3 „	26°	3,44 %

Durch geeignete Kombination der günstigsten Bedingungen gelang es Legierungen bis zu einem Magnesiumgehalt von 10 % zu erhalten. Die Mg-Ni-Elektroden zeigen für $H \rightarrow H - O$ ein Potential von 0,282 Volt, während reine Nickelelektroden im Mittel ein solches von 0,221 Volt geben.

Das aus aluminium- und ammoniumhaltigen Nickelösungen abgeschiedene Nickel hatte ein niedrigeres Potential als 0,221, es enthält also kein Aluminium bzw. Ammonium, während Nickel aus kalium- oder natriumhaltigen Lösungen höhere, wenn auch unbeständigere Potentiale zeigt. Die Zersetzungsspannungskurven ergeben, daß Magnesium und Nickel keine bestimmte Verbindung bilden, sondern in allen Verhältnissen mischbar sind.

Kobalt verhält sich ähnlich wie Nickel, Eisen nimmt nicht über 0,3 % Magnesium auf, Cadmium, Zink und Kupfer gar keines.

Mit letzterer Bemerkung ist auch das Urteil über das D.R.P. 45220 von A. Schaag und den Eisenwerken Gaggenau gesprochen, nach dem man zur Herstellung eines elektrolytischen Niederschlages von Zink mit Magnesium folgenderweise verfährt: Man löst auf 100 kg Wasser ein Gemenge von 8 kg Zinksulfat, 4 kg Magnesiumsulfat und 20—30 g Quecksilberchlorid oder ein anderes in Wasser lösliches Quecksilbersalz. Als Anode nimmt man eine Zinkplatte, welche der Kathode angemessen ist. Die Stromstärke reguliert man entsprechend der Größe der Kathode.

und sind für 1 qm Fläche 35 Ampere erforderlich. Zum Überziehen von geschliffenen und polierten Gegenständen mit einer Zinkmagnesiumlegierung bereitet man die Losung auf folgende Weise. Man löst in siedendem Wasser ein Gemenge von 5 Teilen Zinksulfat, 2 Teilen Magnesiumsulfat und 1—4 Teilen Chlorammonium, läßt erkalten und auskristallisieren. Diese auskristallisierten Doppelsalze von Zinkammoniak und Magnesiumammoniak benutzt man zur Herstellung eines Bades und zwar auf 100 l Wasser 6 kg dieser Doppelsalze und eine geringe Menge einer organischen Säure, so daß die Losung etwas sauer reagiert, von den organischen Säuren sind hierzu die Zitronen- und Weinsäure am besten geeignet. Als Anode benutzt man auch hier eine Zinkplatte von der Größe der Kathode. Die Stromstärke ist hier schwächer als bei ersterer Losung zu nehmen.

Will man einen Zinkniederschlag mit einem größeren Gehalt an Magnesium herstellen, so wendet man folgendes Verfahren an und benutzt eine folgendermaßen bereitete Losung. Man bringt ein Gemenge von 2 Teilen Chlorammonium und 1 Teil Magnesiumsulfat in siedendem Wasser zur Konzentration, läßt erkalten und auskristallisieren. Von diesem Doppelsalz löst man in kaltem Wasser soviel als sich auflöst und säuert dann mit einer organischen Säure, am besten mit Zitronen- und Weinsäure, etwas an. Aus dieser Losung kann man nun mit einer unlöslichen Anode unter Anwendung eines kräftigen Stromes metallisches Magnesium ausfällen. Zur Abscheidung einer Zinkmagnesiumlegierung aus diesem Bad benutzt man eine Zinkanode, entweder direkt im Bade oder indirekt, nachdem man sie in eine poröse Tonzelle gesetzt, mit derselben Flüssigkeit gefüllt und dann in das Bad gesetzt hat. Es richtet sich nun ganz nach der Porosität und Stärke der Tonzelle und der Stärke des angewendeten Stromes, wieviel bei der Diffusion Zink durch die poröse Scheidewand geht und danach richtet sich auch der Gehalt an Zink in dem Magnesiumniederschlag. Die Stromstärke richtet sich nach der Größe der Kathode und erfordert auf 1 qm Fläche ebensoviel Strom wie bei der ersten Losung.

Patentsanspruch

Zur Erzeugung magnesiumhaltiger elektrolytischer Zinküberzüge auf Eisen und Stahl in Anwendung eines Bades, bestehend aus einer Losung aus Zink- und Magnesiumsulfat und Quecksilberchlorid oder von Zinkammonium-Magnesiumammoniumsulfat in Verbindung mit Zitronen- oder Weinsäure.

Nach dem D R P 49825 von A Schaag und R Falk verfährt man zur Herstellung einer Magnesiumzinklegierung in der Weise, daß man ein Bad benutzt, welches in denselben Gewichtsverhältnissen, wie dieselben in der Patentschrift 45220 angegeben sind, Zinksulfat oder -chlorid, Magnesiumsulfat oder -chlorid, Quecksilberchlorid, -sulfat oder -nitrat und Zitronen-, Wein- oder Essigsäure in wässriger Lösung enthält.

Nach demselben Patent erhält man einen zinnhaltigen Zinkniederschlag aus einem Bad, welches erhalten wird, wenn man in 100 l Wasser 3 kg Zinkchlorid, darauf 150 g Zitronen-, Wein- oder Essigsäure in 600 ccm Wasser und hierin Zinnchlorid bis zur Sättigung lost, worauf beide Lösungen miteinander vereinigt werden. Bei Verwendung dieser Bäder zur elektrolytischen Herstellung von zinkhaltigen Niederschlägen benutzt man eine der Größe der Kathode angemessene Zinkplatte als Anode, ausgenommen bei der Anwendung des Zinkbades, für welches zweckmäßig eine Anode aus 98 % Zink und 2 % Zinn zur Benutzung gelangt.

Patentansprüche

1 Bei der Ausführung des durch D R P 45220 geschützten Verfahrens der zeitweise Zusatz von Zitronen- oder Weinsäure

2 Bei den durch D R P 45220 und durch Patentanspruch 1 gekennzeichneten Verfahren der Ersatz der Wein- oder Zitronensäure durch Essigsäure.

3 Bei den durch D R P 45220 und durch Patentansprüche 1 und 2 gekennzeichneten Verfahren der völlige oder teilweise Ersatz des Zinksulfats durch Zinkchlorid oder Zinksalze der bei den genannten Verfahren benutzten organischen Säuren

4. Bei dem durch Patentanspruch 3 gekennzeichneten Verfahren der völlige oder teilweise Ersatz des Magnesiumsulfats durch Magnesiumchlorid

5. Die Anwendung des durch Patentanspruch 3 gekennzeichneten Bades zur Herstellung von reinen Zinkniederschlägen oder zinn- oder quecksilberhaltigen Zinkniederschlägen ohne Benutzung von Magnesiumsulfat oder -chlorid, und unter evtl Ersatz des Quecksilberchlorids durch Quecksilbersulfat oder -nitrat für quecksilberhaltige Zinkniederschläge oder unter Ersatz des Quecksilbersalzes durch Zinnchlorid für zinnhaltige Zinkniederschläge oder ohne Benutzung von Quecksilbersalz für reine Zinkniederschläge

Bereits bei der Plattierung von Aluminium wurde darauf hingewiesen, daß sich Aluminium weder als solches noch in Form einer Legierung abscheiden läßt, da einerseits der Lösungsdruck

dieses Metalls wesentlich größer ist, als sein Abscheidungsdruck und andererseits die depolarisierende Wirkung eines Metalles nicht so groß ist, daß dessen Fallbarkeit mit Aluminium gleichzeitig ermöglicht wurde. Von diesem Gesichtspunkt aus muß das D R P 48078 von R Falk und A Schaag betrachtet werden, das ein Verfahren zur Erzeugung von galvanischen Niederschlägen von Aluminiumlegierungen, insbesondere von Aluminiumkupferlegierungen jeder gewünschten Färbung betrifft. Nach dieser Erfindung benutzt man ein Verfahren, welches darin besteht, daß man durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in irgend einer Saure wie Schwefel-, Salz-, Essig-, Oxal-, Zitronen- oder Weinsäure eine möglichst konzentrierte Aluminiumsalzlosung herstellt und zu dieser Lösung soviel metallisches Aluminium zusetzt, als sich eventuell unter Anwendung des elektrischen Stromes darin lösen läßt. Zu dieser Lösung setzt man, falls dieselbe noch keine Zitronen- oder Weinsäure enthält, eine die Fällung von Aluminiumhydroxyd durch Alkali verhindernde, das ist eine nicht flüchtige organische Säure, wie Wein- oder Zitronensäure hinzu, und neutralisiert alsdann unter eventuellem Zusatz von Alkaliphosphaten oder Boraten völlig mit einem Alkali, für welchen Zweck sich die Hydroxyde und Karbonate von Kalium, Natrium oder Ammonium eignen. Dann löst man bis zur völligen Sättigung irgend eine Kupferverbindung, wie Kupfernitrat, -sulfat, -chlorid, -acetat, -karbonat oder -monokarbonat, Oxyd, Cyanid in einer konzentrierten, wässrigen Lösung von Cyankalium oder Cyannatrium mit Ammoniak, Kali, Natron oder Ammoniumkarbonat. Diese alkalische Kupferlösung mischt man mit etwa der doppelten Gewichtsmenge der beschriebenen Aluminiumlösung und versetzt diese Flüssigkeit, da deren geringe Leitfähigkeit einen starken Strom erfordert und einen reichlichen Niederschlag nicht zuläßt, zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit Nitraten oder Phosphaten, zu welchem Zweck auf 100 l Lösung 1 kg des Nitrats oder Phosphats genügen. Diese Flüssigkeit kann dann zweckmäßig kalt zum galvanischen Füllen der Aluminiumkupferlegierungen benutzt werden. Als Anode wird Kupfer verwendet. Dieselbe hängt solange frei im Bade, bis die niedergeschlagene Legierung die gewünschte Färbung erreicht hat. Um nun diese Färbung dem Niederschlag zu erhalten, und um zu verhindern, daß derselbe dunkler wird, muß die Wirkung der Kupferanode geschwächt bzw reguliert werden und zwar geschieht das, indem man sie in irgend einer Weise von dem Bad durch eine poröse Scheidewand trennt. Auf diese Weise kann man

erreichen, daß während Stromschluß nur soviel Kupfer infolge Diffusion in Lösung geht, als nötig ist, um das Bad dauernd möglichst gleichmäßig zu erhalten. Um dieses auch bezüglich des Aluminiums zu erreichen, ist die Ergänzung desselben durch Aluminiumsalz erforderlich.

Man kann das Kupfer auch in Form der Salze zusetzen oder elektrolytisch in der alkalischen Aluminiumlösung auflösen.

Handelt es sich um den galvanischen Niederschlag einer Verbindung von Silber oder Gold mit Aluminium, so versetzt man eine Aluminiumlösung, wie sie für die Kupferlegierung hergestellt wurde, mit Cyansilber bzw. Cyangold und zwar auf 4 Gewichtsteile Aluminiumsalz etwa 1 Teil Silber- oder 2 Teile Goldcyanid. Nach dem Aufkochen und Erkalten der Lösung setzt man noch Cyanwasserstoff hinzu. Als Anoden benutzt man die entsprechenden Metalle, Silber oder Gold und ergänzt das Bad nach Maßgabe des ausgeschiedenen Metalles durch Zusatz der betreffenden Salze. Für den galvanischen Niederschlag einer Verbindung von Zinn mit Aluminium wird eine, wie für den Kupferniederschlag beschriebene, neutrale Aluminiumlösung mit Hilfe des galvanischen Stromes mit Zinn gesättigt und eine Zinnanode benutzt. Handelt es sich um den Niederschlag einer Zinkaluminiumlegierung, so verfährt man in ganz analoger Weise.

Patentansprüche

1. Herstellung eines galvanischen Niederschlages von Aluminiumlegierungen, dadurch gekennzeichnet, daß ein alkalisches Bad, welches organische, nicht flüchtige Säuren, wie Wein-, Zitronensäure enthält durch Anwendung von metallischem Aluminium äußerst konzentriert hergestellt, demselben das betreffende Metall als Kupfer, Gold, Silber, Zinn, Zink entweder mit Hilfe des elektrischen Stromes oder direkt als Cyanverbindung einverleibt ist, und daß endlich dieses Bad eventuell durch Zusatz eines Alkalinitrates oder Phosphates leitfähiger gemacht wurde.

2. Bei dem nach Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren die Regulierung der Niederschlagsfärbung durch Trennung der aus dem Metall, welches in dem galvanischen Niederschlag neben Aluminium enthalten sein soll, bestehenden Anode von dem Bade durch eine poröse Scheidewand oder Zelle.

Charles B. Jacobs¹ erhielt eine Nickelzinklegierung von feinkörniger Struktur, großer Dichtigkeit und reich an Zink, wenn er eine neutrale Lösung der gemischten Sulfate mit Zusatz von

¹) Z f Elektroch. 1906 S 17

etwas Ammonsulfat (zur Leitfähigkeitserhöhung) benutzte. Die Kathode bestand aus einem langsam ($2-2\frac{1}{2}$ Drehungen pro Minute) rotierenden Zylinder, während die an beiden Seiten befindlichen Anoden aus Zink bzw. Nickel angeordnet waren, wie beifolgende Abbildung zeigt.

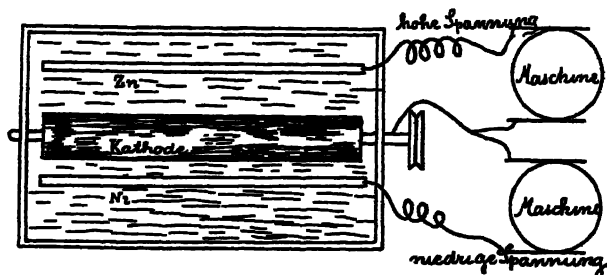


Fig 20

Man ersieht daraus, daß zwischen Zink und Kathode eine hohe Spannung, zwischen Nickel und Kathode eine niedrige Spannung herrschen muß. Die Stromstärke wurde in beiden Halften durch Entfernung der Elektroden reguliert. Der Autor nennt die Anordnung „Dreiphasenplattiersystem“ und gibt an, daß sich auch Messing auf diese Weise in jeder gewünschten Farbe gewinnen läßt.

Vermessung.

Die Möglichkeit, Messing aus cyankalischen Lösungen von Kupfer und Zink abzuscheiden, beruht darauf, daß die Abscheidungspotentiale dieser Metalle bei höheren Stromdichten einander ziemlich nahe kommen. Brunner¹ hat die Potentiale dieser Metalle in ihren cyankalischen Lösungen gemessen gegen die $1/1$ n normal Kalomelektrode und folgende Werte erhalten:

$\frac{1}{10} \text{ Cu CN} + n \text{ KCN in } 1 \text{ l}$			$\frac{1}{10} \text{ Zn(CN)}_2 + n \text{ KCN in } 1 \text{ l}$		
n Mol KCN auf $\frac{1}{10} \text{ Cu CN}$ in 1 l	E M K gemessen in Volt	E_h für $\text{Cu}^{1/10} \text{ Cu CN}$ + n KCN in Volt	n Mol KCN auf $\frac{1}{10} \text{ Zn(CN)}_2$ in 1 l	E M K gemessen in Volt	E_h für $\text{Zn}^{1/10} \text{ Zn(CN)}_2$ + n KCN in Volt
0,1	0,662	0,327	0,185	1,345	1,009
0,15	0,688	0,352	0,20	1,369	1,033
0,2	0,946	0,610	0,30	1,489	1,153
0,4	1,300	0,964	0,40	1,518	1,182
1,0	1,505	1,169	1,0	1,567	1,231
1,80	1,582	1,246	2,0	1,603	1,267
5,1	1,693	1,357	5,1	1,670	1,334

1) Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung von Metallen aus den Cyanidlösungen, Diss. Dresden 1907

Aus nachstehender Kurventafel, in der die erhaltenen Werte eingetragen sind, ist leicht ersichtlich, daß bei mäßiger Cyankaliumkonzentration die Zinkpotentiale etwas höher als die Kupferpotentiale liegen, wenngleich der Unterschied nicht so bedeutend wie in saurer Lösung ist

Da aber die Zinkpotentiale von Cyankaliumzusatz weit weniger beeinflußt werden, als die Kupferpotentiale, so nähern sich diese

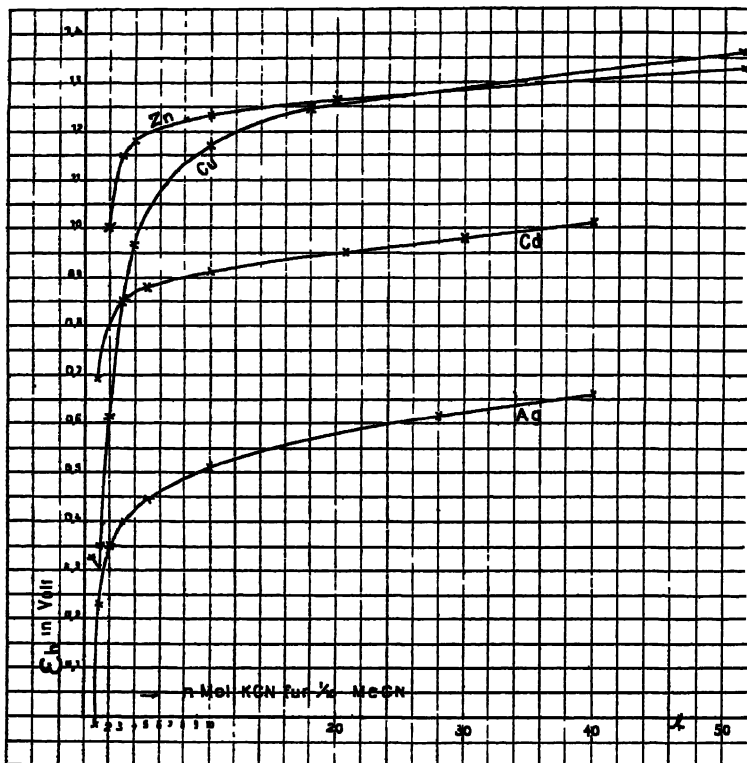


Fig 21

beiden Werte einander immer mehr, um schließlich nahezu gleich zu werden. Bei weiterer Steigerung des Cyankaliumgehaltes wird Kupfer sogar unedler als Zink. Daraus folgt, daß es bei geeigneter Zusammensetzung des Elektrolyten möglich sein mußte, dauernd eine Legierung im Verhältnis seiner Metallionenkonzentration abzuscheiden.

Spitzer¹ hat die Messingabscheidung mit vier verschiedenen Lösungen durchgeführt, von denen die ersten drei in bezug auf

1) Z. f. Elektroch. XI, 363

Messingabscheidung I. Elektrolyt I. $m_{/10}$ (CuCy, 2 KCy + ZnCy, 2 KCy) $t = 18^{\circ}$.

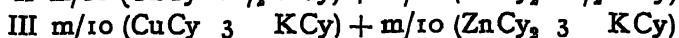
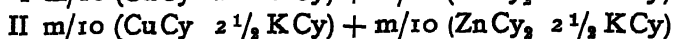
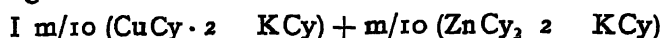
Strom- dichte Amp /qcm	Ver- suchs- dauer Minuten	Strom- menge Coulomb	Mittlere Bad- span- nung Volt	Katho- den- poten- tial E_h	Niederschlag			Stromausbeute						
					Aussehen	Ge- wicht mg	Zusammensetzung			für Cu		für Zn		fur beide %
							Cu %	Zn %	Atomver- hältnis Cu/Zn	%	%			
0,001	52	75	0,28	0,80	Fast kupferrot	24,0	92	8	11	45	8	53		
0,002	36	104	0,53	0,99	Rotgrußfarben	39,9	85,5	14,5	6	50	16,5	66,5		
0,003	35	151	0,80	1,05	Messinggelb	54,4	73	27	2,8	40	29	69		
0,005	20,5	148	0,93	1,11	Messinggelb, etwas grünlicher	40,6	74,5	25,5	3,0	31	21	52		
0,0075	15	162	1,5	1,15	Messinggelb, noch grünlicher	28,1	80	20	4,1	21	10	31		
0,010	10,3	147	2,3	1,17	Grüngelb	24,0	79	21	3,9	20	10	30		
0,015	10,4	227	3,4	1,19	Dunkelgelbrot	25,2	83	17	5,0	14	6	20		
0,020	10,8	310	7,4	1,24	Dunkelgelbrot, etwas rothlicher	22,3	80	20	4,1	9	4	13		

Messingabscheidung II und IV bei 18° .

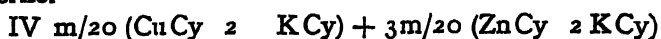
Zusammensetzung des Elektrolyten II $m_{/10}$ (CuCy + ZnCy₂ + 5 KCy)
 " " " IV $m_{/10}$ ($\frac{1}{2}$ CuCy + $\frac{2}{3}$ ZnCy₂ + 4 KCy)

Strom- dichte Amp./qcm.	Ver- suchs- dauer Minuten	Strom- menge Coulomb	Mittlere Bad- span- nung Volt	Katho- den- poten- tial E_h	Aussehen	Niederschlag				Stromausbeute			
						Gewicht mg	Zusammensetzung			für Cu %	für Zn %	für Cu %	für Zn %
							Cu %	Zn %	Atom- verhältnis Cu/Zn				
II	52	75	0,3 0,66 1,0 1,49	0,99 1,11 1,18 1,26	Fast kupferrot Messing mit Kupferflor Rotgussfarben Etwas gelblicher	4,6 18,8 5,4 2,8	87 87 87 75	13 13 13 25	7 7 7 3,1	8,2 17,5 6,3 1,3	2,4 4,9 1,9 0,9	10,6 22,4 8,2 2,2	
IV	32,5 9,4	140 269	0,9 über 3	1,13 1,48	Samtartig, saftgrün Fahlgelb, erdig	31,4 19,9	70 73	30 27	2,4 2,8	47 8,2	39 5,9	86 14,1	

Metallkonzentration gleich waren, sie enthielten in 10 l je 1 g Atom Kupfer und Zink und zwar nach folgenden empirischen Formeln zusammengesetzt



und ferner



Faßt man die Ergebnisse der Versuche von Tabelle I und die wichtigsten der übrigen Lösungen zusammen, so ergeben sich für die Vermessung folgende Leitsätze

1. Die Stromausbeute sinkt, sobald D_K größer als 0,003 Ampere pro qcm ist.

2. Die Farbe des Beschlages wechselt mit der Stromdichte und zwar geht sie bei I von 0,001 bis 0,010 Ampere pro qcm von gelbrot über gelb nach grüngelb über, weitere Erhöhung der Stromdichte gibt wiederum rotliche Niederschläge

3. Die Zusammensetzung der Niederschläge steht mit der Farbe in keinem direkten Zusammenhang, der Zinkgehalt erreicht bei Lösung I in dem gelben Niederschlage 0,003 Ampere pro qcm ein Maximum und erfährt bei weiterer Steigung der Stromdichte wesentliche Abnahme. Nimmt man die Farbe als Kennzeichen an, so gilt der Satz, daß mit steigender Stromdichte die Farbe immer mehr gegen gelbgrün neigt, bis zu 0,01 Ampere pro qcm.

4. Erhöhung des Cyankaliumüberschusses bewirkt ein Herabsinken der Stromausbeute in sehr starkem Maße, aus Lösung III war bei zwei Versuchen mit 0,003 und 0,010 Ampere pro qcm innerhalb einer halben Stunde an Platinkathoden keine sichtbare Ausscheidung zu erhalten, trotzdem stieg das Potential der Wasserstoffentwicklung von etwa 1,1 Volt auf ungefähr 1,37 Volt. Die Abnahme der Stromausbeute ist für Zink etwas stärker wie für Kupfer, so daß die Niederschläge aus Lösung II nicht so zinkreich wie aus I sind. Die Farbe entspricht hier etwa der von Legierungen gleicher Zusammensetzung, die auf schmelzflüssigem Wege erhalten worden sind.

5. Durch Erhöhung des Zinkgehaltes des Elektrolyten auf Kosten des Kupfergehaltes kann eine mäßige Erhöhung des Zinkgehaltes des Niederschlages erreicht werden, auch die Stromausbeute scheint günstig beeinflusst zu werden. Die Farben der

aus Lösung IV erhaltenen Niederschläge sind etwas abnorm und sind vielleicht die Folgen kleiner Zufälligkeiten

Der Potentialverlauf für Lösung I findet sich in nachfolgender Figur und es ergibt sich, daß das Potential wesentlich von der Stromdichte und dem Cyankaliumgehalt beeinflusst wird.

Aus den in der Figur 22 gezeichneten Potentialkurven für Kupfer und Zink wäre folgendes zu erwarten: Steigert man das Kathodenpotential über A, so beginnt, sich Kupfer abzuscheiden, auch bei weiterer Steigerung der Spannung mußte sich Kupfer

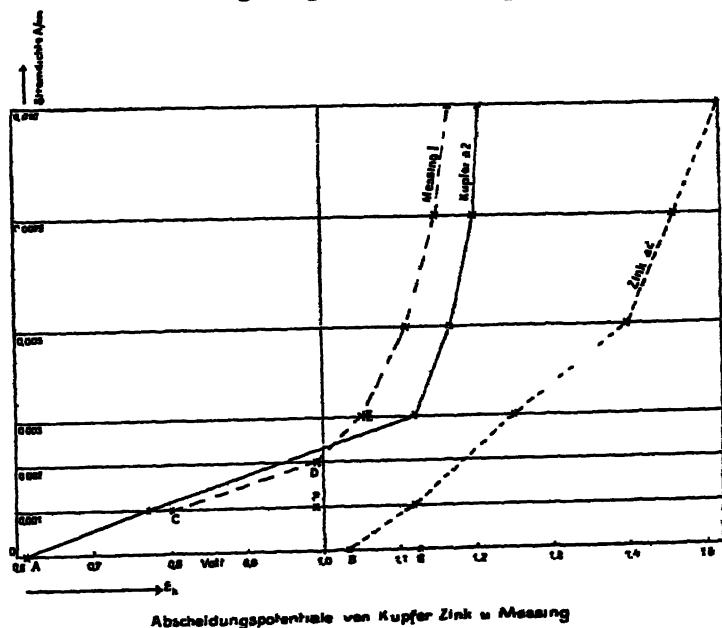


Fig. 22

abscheiden, solange das Kathodenpotential nicht den Wert von B erreicht hat (Eigenpotential des Zinks), erst dann ist die gleichzeitige Abscheidung von Kupfer und Zink zu erwarten. Dabei ist allerdings Voraussetzung, daß die Punkte A und B nicht nur die Eigenpotentiale der beiden Metalle gegen die resp. Lösungen (das sind m/10 Lösungen von bezw. K_2CuCy_4 und K_2ZnCy_4) angeben, sondern auch die Eigenpotentiale der reinen Metalle gegen eine Lösung, die beide Salze gleichzeitig in dieser m/10 Konzentration enthält. Aus der Figur 22 ist aber ersichtlich, daß der Punkt C, welcher einem zur Entstehung einer Legierung von 8% Zink genügenden Potential entspricht, mehr als 0,2 Volt tiefer liegt, und daß selbst der Punkt E, welcher der nahezu 15% Zink enthaltenden

Legierung entspricht, die bei 0,002 Ampere pro qcm ausfällt, um einige hundertstel Volt tiefer als das Potential des Zinks liegt. In all diesen Fällen wird also Zink bei Potentialen abgeschieden, die weitaus niedriger liegen als das Eigenpotential des Zinks gegen die betreffende Lösung. Eine derartige Erscheinung wäre aber nicht möglich, wenn neben reinen Kupferteilchen, reine Zinkteilchen zur Abscheidung gelangen würden. Daraus folgt, daß man es im vorliegenden Fall tatsächlich mit der Abscheidung einer wirklichen Legierung zu tun hat, bei der den Komponenten ein wesentlich geringerer Lösungsdruck zukommt, als sie ihn im freien Zustand zeigen.

In der Praxis sind verschiedene Rezepte in Umlauf für die Herstellung der Messingbäder, die meist die Gewinnung der Cyanalkalidoppelsalze im Bade selbst als Grundlage haben. Der Chemiker wird von den reinen Doppelsalzen bei der Herstellung der Bäder ausgehen, da die durch die wechselseitige Umlagerung entstehenden Salze von vornherein schon das Bad verdicken.

Aus diesem Grunde seien auch hier nur erprobte Messingbäder, die aus Doppelsalzen bereitet werden, angegeben und bezüglich der Rezepte auf Jordis¹ hingewiesen, der sie nahezu vollständig bringt.

Nach Pfanhauser² gibt folgendes Messingbad einen brillanten Messingniederschlag und günstige Stromausbeuten.

- 1 l Wasser,
- 14 g Natriumkarbonat, calc
- 20 „ Natriumsulfat, calc,
- 20 „ Kaliumkuprocyanid,
- 20 „ Mononatriumsulfat,
- 20 „ Kaliumzinkcyanid,
- 1 „ Kaliumcyanid,
- 2 „ Ammoniumchlorid

Badspannung bei 15 cm Elektrodenentfernung

für Eisen 2,7 Volt,

„ Zink 3,2 „

Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung der Elektrodenentfernung 0,23 Volt.

Stromdichte 0,3 Ampere pro qdm,

Badtemperatur 15 — 20° C, Konzentration 9° Bé,

spezifischer Badwiderstand 1,5 Ω , Temperaturkoeffizient 0,099,

Stromausbeute 73 %.

1) Elektrolyse wässriger Metallablösungen, S 48

2) Handbuch S 327

Langbein¹ empfiehlt folgendes Bad

- 150 g Cyankupferkalium, kristallisiert,
- 165 „ Cyanzinkkalium,
- 250 „ Natriumsulfit, kristallisiert,
- 20 „ Kaliumcyanid, 98 %,
- 10 l Wasser

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 3 Volt, Stromdichte 0,3 Ampere pro qdm Die Bereitung des Bades geschieht durch einfaches Lösen der Salze in warmem Wasser.

Bei der Bereitung des Bades nach Pfanhauser verfährt man wie folgt

1. Die Hälfte der für das Bad bestimmten Wassermenge wird kalt in die Wanne gegossen, die das Messingbad aufnehmen soll.

2. Das Natriumkarbonat und Sulfat lost man bei kräftigem Umrühren im fünffachen Quantum warmen Wassers und gießt die Lösung in die Wanne

3 Das Mononatriumsulfit wird mit dem fünffachen Quantum warmen Wassers während des Umrührens gelöst, langsam in die Wanne gegossen und solange gerührt, bis das beim Zusammengießen dieser beiden Lösungen entstehende Aufbrausen aufgehört hat.

4 Kaliumkuprocyamid, Kaliumzinkcyanid und Kaliumcyanid werden zusammen im fünffachen Quantum warmen Wassers durch Umrühren gelöst und der Lösung in der Wanne zugesetzt

5 Schließlich wird das Chlorammonium in der 12 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge kalten Wassers gelöst, auch in die Wanne gebracht und die ganze Lösung tüchtig umgerührt und vermischt, worauf das Bad gebrauchsfertig ist.

Pfanhauser gibt in seinem Handbuch folgende Gebrauchsvorschrift

Als Anoden verwendet man zweckmäßig gegossene Messinganoden, da sich dann der Metallgehalt des Bades infolge der leichteren Löslichkeit konstanter halten läßt, doch können auch gewalzte und ausgeglühte Anoden zur Verwendung kommen, wenn sie vorher blank gebeizt sind

Bei der Vermessung überziehen sich die Anoden im Laufe des Prozesses mit einem grünen, weißen Schlamm Dieser Anodenbelag ist normal und immer vorhanden Würde die Anode metallisch blank aussehen, so wäre dies ein Beweis dafür, daß das

1) Elektroplattierung, 346

Bad zu viel Cyankalium enthält und die Folge an der Kathode ware, daß der Niederschlag schlecht haftet und blasig auftritt. Durch Lösen von Zink- und Kuprocyanid mußte der Cyankaliumüberschuß beseitigt werden.

Die Anodenfläche soll möglichst groß gehalten werden, weil nach Langbein die Schlamm Bildung dann eine geringere sein soll. Wurden trotzdem die Anoden sich mit dickem Schlamm überziehen, so wurde dieses Verhalten dafür sprechen, daß es dem Bad an Cyankalium mangelt. Durch Zusatz von solchem wird die Losung desselben erleichtert bzw. eingeleitet werden, und das Blaufarben des Elektrolyten vermieden.

Bei richtiger Beobachtung des Vermessungsprozesses wird selten der Fall eintreten, daß der Metallgehalt im Bad sich verringert, vielmehr wird im Laufe der Zeit das Bad verdicken, was sich dadurch zu erkennen gibt, abgesehen von der Erhöhung des spezifischen Gewichts, daß der Messingniederschlag schnell herauskommt und dann lehmfarbig aussieht. In solchen Fällen hilft nur ein Verdünnen des Bades.

Arbetet dagegen das Messingbad bei richtigem Cyankaliumgehalt langsam, so deutet dies auf eine Verarmung an Metall hin und es kann dem Übelstand durch Zusatz von Cyanzink und Cyankupfer abgeholfen werden.

Gibt ein Messingbad trotz richtiger Stromverhältnisse einen roten Niederschlag, so fehlt es meist an Zink, was in Form von Cyanzinkkalium ersetzt werden muß. Ist der Niederschlag dagegen weißlich, so deutet dies auf Mangel von Kupfersalzen hin und kann durch Zusatz von Cyankupferkalium wieder die richtige Messingfärbung erhalten werden.

Die Einhaltung der richtigen Stromdichten ist, wie schon aus den Angaben von Spitzer ersichtlich, zur Erzielung eines gleichmäßigen Messingtones wichtig. Bei niederer Stromdichte ist der Niederschlag mehr rotlich, bei höherer mehr gelb. Dadurch erklärt sich auch, warum bei profilierten Gegenständen die den Anoden benachbarten Teile mehr gelb, die entfernteren mehr rotlicheres Aussehen bekommen. Will man eine gleichmäßige Plattierung erhalten, so kann man dies nur durch geeignete Verteilung der Anoden erreichen und dann muß auch bei langer dauernder Elektrolyse durch Bewegung des Elektrolyten dafür gesorgt werden, daß die in der Umgebung der Kathoden befindlichen Lösungsschichten die gleiche Zusammensetzung, wie das übrige Bad be-

halten, weil sonst ebenfalls der Niederschlag sein Aussehen verändern wurde

Die vermessigten Waren werden vor Oxydation durch Überziehen mit einem farblosen Lack geschützt. Von wesentlicher Bedeutung ist, daß die Waren nach dem Vermessigen sauber und gründlich abgespült werden, da sonst sehr leicht eine Verfärbung des Niederschlags durch Einwirkung der zurückgebliebenen cyankalischen Lösung auftritt.

Auf Grund der einleitend bemerkten Verhältnisse über die Potentiale des Kupfers und Zinks wird es klar, daß eine Kontaktvermessigung nur sehr schwer möglich ist, weshalb sie in der Praxis fast gar nicht angewandt wird.

Nach dem D R P 128319 benutzt man zur Kontaktvermessigung unter Verwendung von Aluminium- oder Magnesiumkontakt ein Bad folgender Zusammensetzung

100 l	Wasser,
0,4 kg	Kupfersulfat,
1,0 „	Zinksulfat,
1,25 „	Cyankalium,
1,5 „	Atznatron.

Tombakniederschläge.

Man erhält tombakfarbene Metallniederschläge durch Erhöhung des Kupfergehalts in den Messingbädern. Nach Langbein¹ benutzt man folgendes Bad

200 g	Cyankupferkalium, krist.,
100 „	Cyanzinkkalium „
250 „	Natriumsulfit „
20 „	Kaliumcyanid „
10 l	Wasser,

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 3 Volt,

Stromdichte 0,3 Ampère pro qdm

Besonders vorteilhaft für den Vertombakungsprozeß erweist sich die Erwärmung des Bads auf 30—35° C, wobei Niederschläge von gleichmäßiger Farbe erhalten werden, wie bei gewöhnlicher Temperatur.

Den Angaben bezüglich der Herstellung von Bronzenniederschlägen steht der Verfasser mit Mißtrauen gegenüber, da ihm noch keine solchen unter die Hände kamen. Er unterläßt deshalb die Aufführung dafür benannter Rezepte.

1) Handbuch S 336

Kadmiumlegierungen.

Die Kenntnis, daß sich Kadmium aus cyankalischer Lösung als silberweißes Metall abscheiden läßt, hat die Erfinder angeregt, die Abscheidung mit anderen Metallen, die ebenfalls aus solchen Lösungen abscheidbar sind, zusammen niederzuschlagen, teils um die Farbe und das Aussehen des anderen Metalls zu verbessern, teils um die Widerstandsfähigkeit gegen Einflüsse der Atmosphäre zu erhöhen

Nach dem D R P 80740 von Schmidt erhält man ein sehr gutes Rostschutzmittel für Eisen und Stahl durch Plattierung mit einer Kadmiumlegierung, wobei die Waren gleichzeitig ein gefälliges Aussehen erhalten

Nach dem Erfinder bekommt man eine Kadmium-Kupfer- bzw Kadmiumzinklegierung, bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Kaliumkadmium- und -Kupfercyanid bzw. Kaliumkadmium- und -Zinkcyanid, wobei man einen Strom von 4 Volt Spannung und eine Stromdichte von 50 Ampere pro qm verwendet. Als Anoden, welche den Kathoden angemessen groß sein müssen, nimmt man Kupfer oder Zink. Daß aus diesen Lösungen tatsächlich eine Legierung von Kadmium-Kupfer bzw Kadmium-Zink niedergeschlagen wird, wurde durch Analyse festgestellt, wobei ca 60 % Kupfer und 40 % Kadmium bzw 20 % Zink und 80 % Kadmium gefunden wurde

Um die Lösungen konstant zu erhalten, ist es nötig, die angegebenen Salze zeitweilig zu ergänzen. Bei der Herstellung des Elektrolyten ist zu beachten, daß das Kadmium- und das Zink- oder Kupfersalz getrennt in Lösung gebracht werden, und daß neben dem entstehenden Doppelsalz von Cyankadmium- bzw Cyankupfer- oder Cyanzinkkalium keine anderen Ingredienzien vorhanden sind, denn nur solche reinen Lösungen von den betreffenden Doppelsalzen geben vermischt reine Legierungen

Man verfährt also wie folgt

Man löst das Kadmium-, Kupfer- bzw Zinksalz in kochendem Wasser auf, jedes getrennt, und fugt unter fortwährendem Kochen solange Cyankalium zu, bis die milchweiße Flüssigkeit wasserklar geworden ist, dabei findet zugleich ein Abdampfen statt und nach dem Erkalten kristallisieren die reinen Doppelsalze aus, welche von der Lösung getrennt und nachher wieder in Lösung gebracht und gemischt werden. Die Metallsalze werden im Verhältnis 1 : 1 verwendet.

Patentanspruch

Beim Überziehen von Eisen und Stahl mit einer Legierung von Kadmiumkupfer oder Kadmiumzink das Verfahren der Präparation der Legierungsflüssigkeit darin bestehend, daß man das Kadmium-Zink- bzw. Kupfersalz jedes getrennt zuerst löst und der kochenden Lösung solange Cyankalium zusetzt, bis volle Umwandlung stattgefunden hat, wonach man das gebildete Doppelcyanid auskristallisiert und die Kristalle wieder in Lösung bringt

Nach dem D R P. 62555 der London Metallurgical Company erzeugt man einen glänzenden silberähnlichen Überzug, der dem Anlaufen vollkommen widersteht, durch Verwendung einer Legierung von Zink und Silber bzw. von Silber und Kadmium Die genannte Gesellschaft bezeichnet das Verfahren als Arkasversilberung Zur völligen Verhütung des Anlaufens genügt ein Zusatz von 35 bis 25 % Zink bzw. Kadmium zum Silber und selbst weniger. Sollen billigere Überzüge hergestellt werden, so nimmt man 40 bis 90 % der genannten unedlen Metalle

Zur Ausführung der Erfindung wird die gewählte Menge Zink oder Kadmium oder Cyanzink oder Cyankadmium in einer Lösung von Cyankalium gelöst Das Verhältnis wird so genommen, daß das Cyankalium in kleinem Überschuß vorhanden ist, welcher Lösung man eine kleine Menge Cyansilberkalium zusetzt Mit dieser Lösung als Elektrolyt werden Anoden, bestehend aus der Legierung von Silber mit Zink, Silber mit Kadmium oder Silber mit Zink und Kadmium von der Zusammensetzung, welche für den galvanischen Niederschlag gewünscht wird, benutzt. Soll z. B. letzterer aus gleichen Teilen Silber und Kadmium bestehen, so bestehen auch die Anodenplatten aus einer Legierung von gleichen Teilen Silber und Kadmium

Der Elektrolyt kann heiß oder kalt benutzt werden, eine Änderung in der Härte der Niederschläge erzeugt man durch entsprechende Änderung der Mengenverhältnisse des betreffenden unedlen Metalles

Die Patentansprüche gehen dahin.

1. Metallene Gegenstände, welche auf galvanischem Wege mit einer Legierung aus Silber und Zink oder Silber und Kadmium oder Silber, Zink und Kadmium überzogen sind

2. Das Verfahren, metallene Gegenstände galvanisch mit Legierungen aus Silber und Zink, Silber und Kadmium oder Silber, Zink und Kadmium zu versehen dadurch, daß man als Bad eine Lösung von Kaliumzink- bzw. Kaliumkadmium oder Kaliumzink-

kadmumcyanid versetzt mit Cyansilberkalium und als Anoden Legierungen aus Silber und Zink, Silber und Kadmium oder Silber, Zink und Kadmium verwendet

Langbein,¹ der das Verfahren nachprüfte, gibt an, daß sich tatsächlich Silber und Kadmium schon bei einer Spannung von 0,75 Volt gleichzeitig abscheiden lassen. Mit steigender Spannung nimmt die Menge des Kadmiuns zu und vergrößert sich die Harte des Niederschlages

Einen Einblick über die Möglichkeit der gleichzeitigen Abscheidung von Kadmium mit den Metallen Kupfer oder Zink oder Silber gewahren die von A Brunner aufgenommenen Kurven² der Abscheidungspotentiale, bei denen auf der Ordinate die Abscheidungspotentiale, auf der Abszisse die KCN-Konzentrationen bei einer Zusammensetzung des Elektrolyten von n Mol KCN für $1/10$ Me CN aufgetragen sind

Es geht aus diesen Kurven hervor, daß die gleichzeitige Abscheidung von Silber und Kadmium erst bei Spannungen von 0,7 Volt möglich ist, und Langbein beobachtete diese Abscheidung beider Metalle auch bei 0,75 Volt

Nickellegierungen.

1 Nickeleisenlegierungen

Die große technische Bedeutung, die Nickelstahl erlangt hat, veranlaßte Topfer³, die Abscheidung von Nickeleisenlegierungen aus wässriger Lösung zu untersuchen. Da für die gleichzeitige Abscheidung beider Metalle das kathodische Entladungspotential von Einfluß ist, so wurde es von ihm bestimmt, doch seien auf Seite 245 die Kusterschen⁴ Resultate angeführt, weil diese die richtigeren zu sein scheinen

Es ergibt sich aus den angeführten Daten, daß der Zersetzungspunkt für Nickelösungen durchschnittlich um 0,1 Volt tiefer als für Eisen liegt. Da die Abscheidung der Legierungen an größeren Flächen bewirkt werden sollte, so wurden die gleichen Messungen anstatt an Draht auch an Blechelektroden vorgenommen, die ergaben, daß der Zersetzungspunkt an letzteren tiefer als an ersterem liegt, wie folgende Mittelwerte zeigen

1) Handbuch, 1898, S 276

2) S Abbildung S 235

3) Über die galvanische Ausfüllung von Legierungen des Eisens usw.
Duss Breslau, 1890

4) Z f Elektroch VI, S 257 u ff, VI, S 688 u ff

	Blech	Draht
0,1 FeSO ₄ }	0,96	1,024
0,01 H ₂ SO ₄ }		
0,1 NiSO ₄ }	0,792	0,925
0,01 H ₂ SO ₄ }		

Elektrolysen an und um den Zersetzungspunkt des Nickels ergaben, daß das niedergeschlagene Nickel kein Eisen bei Verwendung von Lösungen enthält, die in bezug auf Nickel- und Eisensulfat 0,1 n und für Schwefelsäure 0,01 n waren

Die meßbare Abscheidung des Eisens begann erst bei einer Spannung, die zwischen den Zersetzungspunkten von Eisen und Nickel lag und zwar wurde das Eisen in geringerer Menge abgeschieden als das Nickel

Töpfer und Kuster benutzten für ihre Versuche Lösungen, welche 28 g Nickelsulfat bzw. 27,8 g Eisensulfat im Liter enthielten, bei letzterem war der Elektrolyt 0,01 n für Schwefelsäure, bei

Molekular-Normalitäten		Kathodische Spannung	Gesamtspannung
FeSO ₄ 1,0	H ₂ SO ₄ 0,1	1,03	1,35
	H ₂ SO ₄ 0,01	0,97	1,24
	H ₂ SO ₄ 0	0,95	1,20
FeSO ₄ 0,5	H ₂ SO ₄ 0,1	1,02	1,38
	H ₂ SO ₄ 0,01	0,98	1,28
	H ₂ SO ₄ 0	0,93	1,26
FeSO ₄ 0,1	H ₂ SO ₄ 0,1	1,01	1,85
	H ₂ SO ₄ 0,01	1,013	1,36
	H ₂ SO ₄ 0	0,955	1,65
FeSO ₄ 0,05	H ₂ SO ₄ 0,1	1,15	3,55
	H ₂ SO ₄ 0,01	1,01	1,47
	H ₂ SO ₄ 0	0,94	2,33
NiSO ₄ 1,0	H ₂ SO ₄ 0,1	0,82	2,38
	H ₂ SO ₄ 0,01	0,81	2,15
	H ₂ SO ₄ 0	0,80	1,68
NiSO ₄ 0,5	H ₂ SO ₄ 0,1	0,925	2,90
	H ₂ SO ₄ 0,01	0,865	1,29
	H ₂ SO ₄ 0	0,83	1,21
NiSO ₄ 0,1	H ₂ SO ₄ 0,1	0,965	2,70
	H ₂ SO ₄ 0,01	—	—
	H ₂ SO ₄ 0	0,855	1,70
NiSO ₄ 0,05	H ₂ SO ₄ 0,1	1,00	2,80
	H ₂ SO ₄ 0,01	0,91	2,40
	H ₂ SO ₄ 0,01	0,83	2,16

ersteren ca 0,001 n für freie Schwefelsäure Kuster stellte hieraus Lösungen verschiedenen Prozentgehalts an Eisen und Nickel her und zwar 10, 20, 40, 60, 80 und 90 % Eisen enthaltend. Außerdem wurde eine für Eisen und Nickel 0,2 n Lösung und für Schwefelsäure 0,01 n Lösung untersucht. Die angewandten Stromdichten schwanken zwischen 0,085 und 0,67 Ampere pro qdm. Die Spannungen lagen zwischen 4,75 und 16 Volt. Bei der vom Zersetzungspunkt ansteigenden Spannung zeigt sich, daß sich Eisen in bedeutend geringerer Menge abscheidet als Nickel. Der Prozentgehalt an Eisen nimmt dann plötzlich bis zu einem stark abgeflachten Maximum zu, um dann wieder ein wenig zu fallen. Die Beschaffenheit der Niederschläge war bei niedrigeren Spannungen eine ganz andere als nach dem plötzlichen Anstieg des Eisengehalts in den Legierungen. Während im ersteren Falle die Platinbleche mit einem mattgrauen Überzug und feinen schwarzen Punkten bedeckt waren, sind die Niederschläge bei Spannungen über 7 Volt (0,4 Amp/qdm) blank und zwar um so glänzender, je mehr das Gewichtsverhältnis des Eisens zum Nickel sich dem Werte 3 : 1 nähert, also bei 75 % Eisen. Dieses Verhältnis wird am nächsten erreicht, wenn die Lösung 50 % Eisen enthält. Bei dieser Lösung ändert sich auch das Verhältnis des Eisens zum Nickel über den ganzen Bereich der Spannungsvariation am allerwenigsten. Es liegen die gefundenen Prozentgehalte an Eisen zwischen 74,5 und 77,6 % Eisen bei einer Steigerung der Spannung von 5 auf 16 Volt und zwar läßt sich in diesem Intervall weder ein An- noch ein Abstieg erkennen, da die Schwankungen im Prozentgehalt zu groß sind, um einen Gang erkennen zu lassen. Die erhaltene Legierung Fe₃Ni zeigt in einer Lösung von 0,5 Mol n NiSO₄ und 0,5 n FeSO₄ gegen die Normalelektrode ein Potential von 0,6 Volt, während das der Eisenelektrode von 0,7 Volt bis unter den Wert der Legierung fiel, und das der Nickelelektroden von weniger als 0,1 Volt auf ca 0,55 Volt stieg.

Was nun die relative Menge des Eisens in Lösung zu der im Niederschlag bei den anders zusammengesetzten Lösungen betrifft, so findet sich im allgemeinen, daß der Niederschlag etwa 20—25 % Eisen mehr enthält als die Lösung, bei Lösungen, die über 10 % und unter 90 % Eisen enthalten. Die Lösung mit 10 % Eisen liefert einen Niederschlag mit dem Maximum von 28 % Eisen und die Lösung mit 90 % Eisen einen solchen von 98 %.

Nach Töpfer erhält man aus gemischten Lösungen von 0,1 n Eisen- und 0,1 n Nickelsulfat, die in bezug auf freie Schwefelsäure 0,001 n war, folgende Legierungen

Fe in Lösung %	Ausge- scheiden Fe in Le- gierung %	Strom- stärke in Ampere	Zeit in Minuten	Fe in Lösung %	Ausge- scheiden Fe in Le- gierung %	Strom- stärke in Ampere	Zeit in Minuten
10	19,5	7 0	5	50	62,7	6	5
	12,2	5,0	10		70,4	5	10
	5,4	3,7	12		63,8	3,6	15
	7,4	2,7	—		65,1	3,6	15
	14,9	1,2	40		62,8	3,6	10
	23,5	0,70—0,88	17		56,5	3,6	11
20	27,2	2 7	30		67,1	3	20
	32,1	1,5	43		70,9	3	16
	32,9	1,2	40		67,9	2,7	20
40	46,1	2,7	—		52,8	2,7	—
	37,7	1,5	45		70,8	2,4	30
50	47,5	7	5		71,1	2,4	30
	53,1	5	5		73,4	2,1	33
	66,8	3	20		83 0	2,1	33
	63,8	3	20		77,1	2,1	34
	69,5	2,7	40		70,0	1,5—1,7	201
	73,4	2,1—2,7	38		71,5	1,5—1,7	201
	70 9	2,1	30		69,0	1,5—1,7	201
	68,5	2,1	30		64,4	1,5	45
	70,2	1,8	50		69,8	1,5	63
	85,2	1	25		77,5	1,5	63
80	87,6	2 7	—		65,2	0,75	275
	93,0	1,5	43		80,7	0,75	300
90	95,9	5	10				
	90,3	3,6	12				
	91,9	2,7	—				
	96,7	1,5	34				
	95,8	1,0	16 1/2				
	97,3	0,75—0,88	17				

Da bei den einfachen Salzlösungen neben dem Metall auch Wasserstoff in höherem Maße entladen wird, so versuchte Töpfer die Abscheidung von Eisennickellegierungen auch aus komplexen Salzlösungen und zwar benutzte er hierzu folgende Lösungen

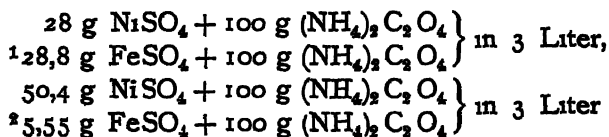
28 g NiSO_4 + 45 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ im Liter und
27,8 g FeSO_4 + 45 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ „ „

Die Resultate, die aus nachstehender Tabelle ersichtlich sind, entsprechen den bei den Sulfaten gefundenen vollständig. Bei der Elektrolyse von Lösungen mit über 50% Eisen werden die Le-

gerungen so reich an Eisen, daß die Änderung des Eisengehalts mit der Stromstärke sehr viel geringer als vorher wird

Fe in Lösung %	Ausge- schie- den Fe in Le- gierung %	Strom- starke in Ampere	Zeit in Minuten	Fe in Lösung %	Ausge- schie- den Fe in Le- gierung %	Strom- starke in Ampere	Zeit in Minuten
10	12,4 } Mittel 12,6 } 12,5	3	30	50	59,8 } Mittel 61,1 } 59,3	3	32
	31,1 } 14,8 } 13,9	2,1	60		57,0 } 58,4 } 61,9	3	—
	45,4	1,2	—		64,7 } 62,6 } 61,9	2,4	60
20	24,8 } 25,4 } 25,1	3	30		61,9 } 75,3 } 75,5	2,4	60
	26,4 } 32,9 } 29,7	2,1	60		74,3 } 75,5 } 75,5	1,5	60
	54,3	1,2	368		78,7 } 72,6 } 75,5	1,5	180
	49,6 } 50,5 } 50	3	30		77,6 } 75,5 } 75,5	1,5	180
	58,0 } 59,5 } 58,8	2,1	60		83,5 } 85,2 } 83,6	1,5	240
	73,0	1,2	368		85,3 } 79,2 } 85,6	0,9	146
50	60,9 } 52,2 } 61,5	5,0	30		84,4 } 86,7 } 85,6	0,9	146
	56,0 } 60,9 } 58,7	4,5	60		92,0 } 93,1 } 92,5	0,75	26½ Std
	59,3 } 59,8 } 58,7	4,5	60		95,5 } 94,1 } 94,8	396 M	396
	57,6 } 61,8 } 60,1	3,15	40		99,1 } 95,8 } 96	2,7	64
	61,4 } 60,1 } 60,1	3,15	40			2,7	64
		3,15	33			1	240
		3,15	33			1	240
		3,15	33			2,1	60
		3,15	33			2,1	60

Bei den Oxalatlösungen, die folgende Zusammensetzungen hatten,



wurde der Elektrolyt durch die Versuchszelle stromen lassen, damit die Einflüsse der Oxydation, Erwärmung und Konzentrationsänderung ausgeschaltet sind. Die erhaltenen Werte zeigt folgende Tabelle

1) Soll wohl 27,8 g heißen

2) " " 55,5 g "

Fe in Lösung %	Aus- geschieden Fe in Legierung %	Stromstärke in Ampere	Fe in Lösung %	Aus- geschieden Fe in Legierung %	Stromstärke in Ampere
10	17,51	5	50	64,44	5
	18,4	4		62,06	5
	20,78	3		72,15	4
	26,4	2		74,36	4
	28,05	1		64,6	4
	61,58	0,2		68,2	3
	80,3	0,2		69,2	3
				77,3	3
				73,8	3
				75,7	2
				79,3	2
				77,8	2
				76,4	2
				88,17	1
				87,2	1
				88,6	1
				95,2	0,2

Die Resultate ergeben hier in Einklang mit den früheren wieder einen höheren Eisengehalt des Abscheidungsproduktes

Während Kuster fand, daß Eisen, selbst wenn in überwiegender Menge in Lösung vorhanden, bei kleinen Spannungen doch in geringerer Menge heraus geht als Nickel, so zeigt sich bei höherem das umgekehrte Verhältnis, zu dessen Erklärung er folgende Betrachtung anstellt. Während bei einer unendlich langsamen Abscheidung natürlich allein die umkehrbare Arbeit maßgebend für das ist, was abgeschieden wird, liegen die Verhältnisse ganz anders, sobald die Geschwindigkeit der Abscheidung mit in Frage kommt; denn mit zunehmender Geschwindigkeit tritt der Einfluß etwaiger Abscheidungsstände hervor. Kuster schließt, daß das Verhältnis abgeschiedenen $\frac{H_2}{Fe}$ bedeutend kleiner sein muß, als $\frac{H_2}{Ni}$ und es ist nicht nur die Abnahme der freien Energie für den Verlauf einer Reaktion maßgebend, sondern auch die Widerstände, welche ihr entgegenstehen, und welche sich um so mehr bemerkbar machen müssen, je schneller der Vorgang sich abspielt. Es würde also die vorwiegende Abscheidung von Eisen vor Nickel darauf zurückzuführen sein, daß bei der Abscheidung des unedleren Metalles geringere Widerstände zu überwinden sind als bei der des edleren.

Zu den Ergebnissen der Arbeiten von Kuster und Topfer sei bemerkt, daß sie unter Verwendung von Platinanoden ausgeführt wurden. Die Arbeitsdauer war verhältnismäßig gering und klein war die Menge des verwendeten Elektrolyten. Bei langer wahren der Elektrolyse muß sich die Zusammensetzung des Elektrolyten dauernd ändern, womit wohl eine Änderung in der Zusammensetzung des Niederschlags Hand in Hand geht. Es wäre sicherlich interessant, zu erfahren, nachdem sowohl von Nickel- und Eisen-niederschlägen bekannt ist, daß sie in stärkeren Schichten blättern, wie sich die Legierung verhält, ebenso wissenswert wäre auch, ob bei Verwendung von löslichen Anoden das Verhältnis von Nickel zu Eisen unter sonst gleichen Stromverhältnissen konstant bleibt. Da ferner durch Forster und seine Schüler bekannt ist, daß sich die Abscheidungs Widerstände von Nickel und Eisen in der Wärme ändern, indem der Wasserstoffgehalt beider Metalle bei höheren Temperaturen wesentlich zurückgeht, so wäre eine Untersuchung über die Legierungsverhältnisse auch nach dieser Richtung nicht uninteressant.

2. Nickelsilberlegierungen

Die gleichzeitige Abscheidung von Nickel und Silber aus Cyanidlösungen wurde verschiedentlich vorgeschlagen. Nach dem Amerikanischen Patent Nr. 850944 von Rich. H. Marshall benutzt man zur Erzielung einer Nickelsilberlegierung folgendes Bad:

28,4—42,6 g Kalumnickelcyanid,
28,4—42,6 „ Kalumsilbercyanid,
4,5 l Wasser

Als Anoden verwendet man reines Silber. Von Zeit zu Zeit muß dem Bad Kalumcyanid zugesetzt werden. Anstatt der Badflüssigkeit von vornherein Silber zuzusetzen, kann dasselbe auch durch anodische Auflösung von Silber dem Bad zugeführt werden.

Die Nickelsilberlegierung hat nach der Patentbeschreibung einen ungewöhnlichen Glanz und ihre Oberfläche ist ungleich harter und weniger angreifbar als Silber.

Der Patentanspruch lautet:

1. Eine Lösung für Elektroplattierung enthaltend Silber und ein Metall der Nickelgruppe, jedes von besagten Metallen sei in der Lösung im Überschuß gegenüber irgend einem anderen Metall als die erwähnten Metalle.

2. Eine Lösung zur Elektroplattierung enthaltend das Doppelcyanid eines Metalls der Nickelgruppe und ein Silbersalz, jedes von

den besagten Metallen sei in der Losung im Überschuß gegenüber irgend einem anderen Metall als die erwähnten Metalle.

3. Eine Losung zur Elektroplattierung, enthaltend das Doppelcyanid eines Metalls der Nickelgruppe und das Silberdoppelcyanid jedes von den besagten Metallen sei in der Losung im Überschuß gegenüber irgend einem Metall als die erwähnten Metalle.

4. Eine Losung zur Elektroplattierung, enthaltend wesentlich gleiche Mengen des Doppelcyanids eines Metalls der Nickelgruppe und das Silberdoppelcyanid

Nach den Angaben von Langbein, der die Verfahren zur Herstellung von Nickelsilberlegierungen nachprüfte, gelingt es jedoch nicht, mehr als ganz unbedeutende Spuren von Nickel im Silberniederschlag nachzuweisen, die auf die Harte und Haltbarkeit des Silbers von geringem Einfluß sind

3 Nickelplatinlegierungen

Nach dem D R P 201664 von Baum erhält man eine Platin-nickellegierung aus folgendem Bad

25 g Platinchlorid werden in 500 ccm Wasser gelöst und mit einer Losung von 100 g Ammoniumphosphat in 500 g Wasser gefällt und der Niederschlag samt überstehender Flüssigkeit in einer Losung von 500 g Natriumphosphat in 1000 ccm Wasser zur Losung gebracht. Hierzu gibt man 4000 g einer Auflösung von phosphorsaurem Nickel in Natriumpyrophosphat, welche im Liter 5 g Nickel als Metall enthält und kocht so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis das Bad schwachsauer ist und kein Ammoniak mehr entbindet.

Der Patentanspruch lautet

Verfahren zur Herstellung von Platinüberzügen auf schwer schmelzbaren unedlen Metallen, wie Eisen, Nickel, Kobalt oder deren Legierungen dadurch gekennzeichnet, daß man eine Legierung von Platin mit einem der Grundmetalle elektrolytisch niederschlägt, den Niederschlag bei hoher Temperatur in reduzierendem Gase glüht und darauf mehrmalige elektrolytische Niederschläge von reinem Platin unter jedesmaligem Glühen bei hoher Temperatur im Reduktionsmittel aufbringt.

Nach dem D.R.P. 201666 von Baum erhält man aus einem Elektrolyten, welcher 25 % Platin und 75 % Nickel enthält, bei Anwendung einer Stromdichte von 0,6—0,8 Ampere und einer Spannung von 4—6 Volt einen Niederschlag von wenig Platin

und viel Nickel Bringt man den gleichen Gegenstand in ein zweites Bad, welches 50% Platin und 50% Nickel enthält, so wird der Niederschlag reicher an Platin Man kann immer höherprozentige Platinlegierungen erhalten, wenn man den Plattingehalt des Bades erhöht und den Nickelgehalt vermindert

Der Patentanspruch lautet

Verfahren zur Herstellung von Platinüberzügen auf schwer schmelzbaren Unedelmetallen, wie Eisen, Nickel, Kobalt oder deren Legierungen gemäß Patent 201664 dadurch gekennzeichnet, daß man statt des einmaligen Niederschlags einer Legierung des Platins mit einem der Grundmetalle solche Legierungen mit stufenweise steigendem Gehalt an Platinmetall und abnehmendem Gehalt an Grundmetall und alsdann erst mehrfache Niederschläge von reinem Platinmetall elektrolytisch aufbringt unter jedesmaligem Gluhen in einer reduzierenden Atmosphäre wie Wasserstoff

Der Verfasser steht den Angaben dieser Patentschrift sehr mißtrauisch gegenüber. Es ergibt sich aus den bisherigen Arbeiten über Legierungen, daß sich die Abscheidung des Legierungsproduktes nicht einfach durch Regelung der beiden Metallgehalte im Elektrolyten ändern läßt

Nach dem A P 543824 von Altmann erhält man Platinmetalllegierungen aus Lösungen, in denen Platin und Nickel im Verhältnis 1 : 3 gelöst sind, und zwar geben derartig zusammengesetzte Elektrolyte die besten Niederschläge Man benutzt vorteilhaft einen Elektrolyten, der aus

340 g Nickelammonsulfat,
7 „ Platintetrachlorid,
5 „ Atznatron,
354 „ Äthylamin in
4,5 l Wasser besteht

Bei der Bereitung des Bades löst man sowohl das Nickelsalz (in ca. 4 l Wasser) wie auch das Platinchlorid (in ca. 0,25 l Wasser) und das Ätznatron (in ca. 0,25 l Wasser) jedes für sich getrennt und gibt dann zu der Platinlösung die des Ätznatrons, worauf man dann das Äthylamin oder eine gleichwertige Substanz zugibt Die so erhaltene Mischung wird dann der Nickelloserung zugefügt. Als Anoden nimmt man am besten eine Legierung von Platin und Nickel uneh zwar in demselben Verhältnis wie die Legierung niedergeschlagen werden soll Man arbeitet zweckmäßig mit einer Spannung von 2—5 Volt Die Nickelsalze verwendet man am

besten als Sulfate, doch können Chloride oder Nitrate gleichfalls Anwendung finden.

Die aus den Elektrolyten zu erhaltenden Niederschläge sind glänzend, silberfarbig, ohne matt zu werden oder zu korrodieren.

Als Erfindung beansprucht wird die Herstellung eines passenden Bads, aus dem Platinlegierungen niedergeschlagen werden können, bestehend aus Platinchlorid und dem Sulfat eines Metalls, vom spez. Gewicht von 2,6—9 g, das mit dem Platin niedergeschlagen werden soll, ferner der Zusatz von Leitsalzen zu dem Bad und der Zusatz von stickstoffhaltigen organischen Basen zu dem genannten Elektrolyten.

Nachtrag.

Auf Seite 87 und 88 wurde auf die Verunreinigungen hingewiesen, die das Eisen bei seiner elektrolytischen Abscheidung aufzunehmen vermag. Gleichzeitig wurde die Annahme Forsters erwähnt, wonach der Kohlenstoffgehalt des Elektrolyteisens wahrscheinlich durch Kolloide, die an der Kathode zur Ablagerung gelangen, verursacht wird.

G Lambris¹ hat bezüglich des Kohlenstoffgehaltes des Elektrolytnickels eingehende Untersuchungen ausgeführt und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt:

- 1 Die Kohlenstoffaufnahme des Nickels ist durch eine Gasreaktion bestimmt
- 2 Die Gase, welche Kohlenstoff ins Nickel liefern können, sind Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Azetylen. Alle Gase, welche weiter als Azetylen reduziert sind, liefern keinen Kohlenstoff ins Nickel.
- 3 Der Kohlenstoff liegt im Elektrolytnickel in Karbidform vor.

Diese vorstehenden Leitsätze gelten für die Abscheidung des Nickels aus Oxalatlösung, für Elektrolyteisen gelten sie jedoch nicht. Dieses scheidet sich vielmehr aus Oxalatlösungen, solange noch Metall vorhanden ist, kohlenstofffrei ab. Ebenso gelang es nicht, aus Eisensulfatlösung durch Einleiten von Kohlensäure und Kohlenoxyd kohlenstoffhaltiges Eisen zu reduzieren, wie es auch in einem kohlenstofffreien Eisenniederschlag, der als Kathode benützt wurde, nicht möglich war, durch Einleiten von Kohlensäure, Kohlenoxyd oder Azetylen in einem metallfreien Elektrolyt Kohlenstoff einzuführen.

Wahrscheinlich ist, daß der Kohlenstoff nicht als Karbid, sondern in irgend einer anderen Form zur Abscheidung gelangt, da das aus dem kohlenstoffhaltigen Eisen durch Lösen mittels Säure entwickelte Gas keine Kohlenwasserstoffe enthielt, es schwammen

¹ G Lambris, Studie über die Kohlenstoffaufnahme durch Metalle usw., Diss. Aachen, 1909

in der salzsauren Lösung eine Menge schwarzer Teilchen herum die selbst bei längerem Erhitzen nicht in Lösung gingen.

Lambris folgert, daß der Kohlenstoff im Eisen nur elementar aufgelagert ist. Der Kohlenstoff, welchen das Eisen bei Gegenwart von Eisensalzen und unter Einleiten von Azetylen aufnimmt, ist in säurelöslicher Form vorhanden.

Bei der Elektrolyse von Eisenchlorür- oder Eisensulfatlösungen erhält man einen Metallniederschlag, welcher sowohl Kohlenstoff in Karbid- als auch in unlöslicher Form enthält.

Nach den Erfahrungen von Lambris wäre demnach zu schließen, daß sich an den Roheisenanoden, aus den immer im Eisen vorhandenen Karbid Azetylen entwickelt, welches im Elektrolyten gelöst wird, und so an die Kathode gelangt, wo es wieder in Karbidform vom Elektrolyteisen aufgenommen wird. Der unlösliche Teil des Kohlenstoffes wird dann wahrscheinlich, wie Förster annimmt, als Kolloid abgeschieden.

Autorenverzeichnis.

- Abegg 51
 Adams 58
 Altmann 252
 Bahntje 38, 42, 46
 Baker 225
 Bancroft 29, 36, 43
 Barth 140
 Basse 220
 Basse u Selve 76
 Baum 251
 Beilstein 191
 Bertrand 97
 Betts 38, 42, 91, 196, 200
 Beyer 190
 Birgham 204
 Bodländer 180
 Böttcher 58, 280
 Bogomolny 97
 Brandely 161
 Bright-Platinum Com-
 pany 188
 Brown 57
 Brunner 132, 142, 148,
 150, 156, 170, 191, 194,
 233, 244
 Bucher 15
 Buck 155
 Burgeß 20, 21, 39, 40, 41,
 88, 96, 114, 115, 125,
 129, 216
 Burstyn 168
 Cassin 215
 Cinqualbre 76
 Classen 47, 80
 Coehn 171, 177, 178, 179,
 180, 223, 227
 Coffetti 92
 Cohen 208, 210
 Courant 141
 Cowper Coles 41, 114,
 [128
 Creswick 220
 Cruishank 1
 Daniell 1
 Danneel 34
 Darlay 158, 207
 Dellmann 19
 Denso 190
 Dennstedt 213
 Dumoulin 47
 Elbs 196
 Elektrometallurgie 77, 140
 Elkington 2
 Elmore 72
 Engels 29, 202
 Falk 48, 230, 231
 Faraday 1
 Fearn 204
 Fehling 189
 Feith 205
 Ferro-Nickel, société
 anonyme 152
 Fischer 194, 204, 218, 220
 Forster 29, 37, 39, 42, 44,
 53, 87, 88, 92, 104, 105
 Fontaine 197
 Freudenberg 190
 Frießner 75
 Fromm 102, 103, 104
 Gerhold 206
 Giroux 212, 216
 Glaser 29, 42, 197
 Göttig 186
 Gore 208
 Günther 104, 105
 Haber 85, 142, 223
 Hambüchen 39, 40, 88,
 96, 216
 Hantzsch 51, 106
 Harbeck 72, 157, 184
 Heidenreich 190
 Helbig 167
 Herschkowitsch 224, 226
 Hicks 87, 88, 96
 Hiorns 95
 Hittorf 142, 178, 181
 v Hubel 41
 Jacobl 1
 Jacobs 232
 Jacobsen 171, 177, 178,
 179, 180
 Jasset 76
 Jawein 191
 Johnson 30, 53
 Jordis 62, 136, 149, 150,
 151, 155, 188, 238
 Karmarsch 75
 Kaselowsky 50
 Kern 91, 150, 200
 Klein 87, 93
 Kollerich 112
 Kollock 155
 Kugel 66
 Kuster 244, 245, 246, 249
 Lambris 254
 Langbein 25, 26, 50, 55,
 56, 57, 69, 70, 71, 75,
 81, 108, 109, 110, 136,
 137, 139, 149, 150, 151,
 157, 158, 159, 171, 175,
 176, 185, 187, 197, 206,
 210, 211, 239, 241, 244,
 251
 Langbein - Pfanhauser-
 Werke 67, 110, 141
 Langbein u Co 165
 Langer 159
 Lanseigne 217

- Leblanc 142, 217
 Ledebur 17
 Lee 86, 88, 91, 93, 94, 96
 Legate 215
 Lenz 29, 53, 82
 Lepsch 218
 Levy, A., 22
 Levy 219
 v Liebermann 65
 Lindemann 108
 Lloyd, Marcel Perreur 46
 Lodyguine 212
 London Metallurgical
 Company 243
 Maistraße 204
 Marino 63
 Marshall 250
 Martin 186
 Maximowitsch 87, 93
 Merck 97
 Meurant 48, 111
 Mies 207, 215
 Miller 191
 Milward 41
 Mott 216
 Muller, E. 38, 42, 46
 Müller, J. E. 68
 Mylius 102, 103, 104
 Nahnsen 102, 107
 Namias 177, 181, 187
 Napier 142
 Nauhardt 217, 220
 Neumann 39, 204
 Nußbaum 38, 44
 Oppermann 213
 O'Shea 87, 88, 96
 Ostwald 43, 142
 Page 191
 Parodi 197
 Patacky 21
 Patten 212
 Paweck 111, 168
 Pendelton 59
 Pettenkofer 101
 Peyrent 186
 Pfanhauser 5, 31, 32, 58,
 70, 82, 109, 136, 163,
 175, 203, 238, 239
 Powell 58, 59
 Pusch 183
 Quintaine 218
 Raschig 170
 Raoult 53
 Richards 57
 Rixon 196
 Roberts Austen 39
 Rommler 30, 54
 Roseleur 58, 137, 138,
 157, 161, 175, 176, 185,
 188, 204, 206
 Ruoltz 53, 58
 Ryan 214
 Ryss 97
 Schaag 228, 230, 231
 Schiele 15
 Schmidt 242
 Senn 39, 42, 190, 198,
 Selve 76 [199, 202
 Setlick 213, 217
 Shaw 220
 Siemens 223, 227
 Siemens u. Halske 103
 Skrabal 87, 88, 95
 Smee 53, 58
 Snowdon 42, 71, 150
 Spitzer 130, 234
 Steiner 204
 Stockmeyer 181
 Thiele 88
 Töpfer 244, 245, 246
 Vanderersch 59
 Varrentrapp 95
 Vereinigte Elektrizitäts-
 gesellschaft Wien-
 Budapest 17
 Wahl 53
 Watt 72, 197
 Weber 139
 Weil 137, 218, 219
 Weiß 41, 204
 Weston 58
 Winteler 30, 53, 84
 Wollaston 1
 Württ Metallwarenfabrik
 Geußlingen 155
 Zilken 206

